

PEDRO HENRIQUE CURY CAMARGO

***SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE
ALCÓXIDOS HETERONUCLEARES DE Fe/V/Ti COMO
PRECURSORES DE FONTE ÚNICA PARA O PROCESSO
SOL-GEL***

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares.

Co-Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin.

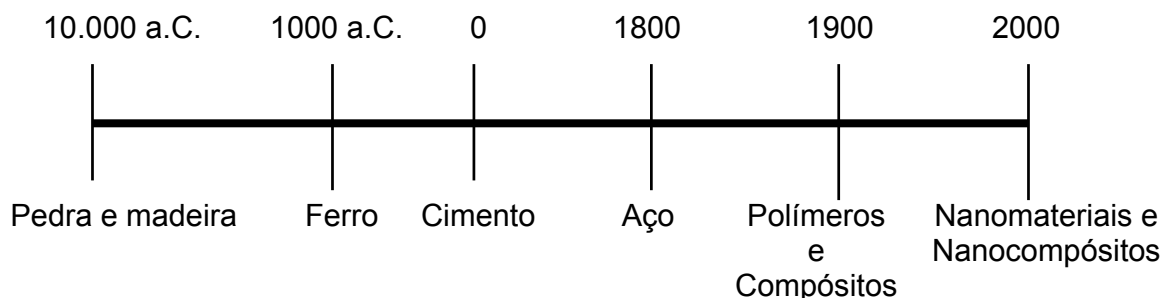
CURITIBA

2005

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Na história da humanidade, a busca por novos materiais capazes de atender os requerimentos de aplicações emergentes tem sido uma das principais forças direcionadoras do progresso tecnológico e da melhoria de nossa qualidade de vida. A indústria eletrônica é um bom exemplo do sinergismo entre a pesquisa científica e o desenvolvimento tecnológico: a descoberta de novos materiais semicondutores resultou na substituição de tubos de vácuo por diodos e transistores, levando ao desenvolvimento de dispositivos cada vez menores e mais eficientes.¹



ESQUEMA 1. A evolução dos materiais

Dentre os principais elementos que compõem a pesquisa em materiais, a saber:

(i) composição/estrutura, (ii) síntese/processamento, (iii) propriedades e (iv) desempenho, a síntese e o processamento são básicos para a produção de novos materiais, bem como de produtos (derivados deles) de alta qualidade e baixo custo.

Esses elementos são, portanto, cruciais para a produtividade industrial e, conseqüentemente, para a competitividade internacional de um país.

Os óxidos metálicos desempenham um papel fundamental na ciência de materiais. Eles são sólidos inorgânicos, materiais cerâmicos formados pela combinação de um ou mais elementos metálicos, como por exemplo titânio, ferro e vanádio, com um elemento não metálico, o oxigênio.² A palavra cerâmica tem origem em *keramos*, que deriva do sânscrito e quer dizer "queimar". Assim, os antigos gregos aplicavam este termo quando mencionavam um "material queimado", provavelmente referindo-se aos primeiros objetos cerâmicos produzidos (jarros, pratos, tijolos) feitos de barro, que necessitam de calor para obtenção de uma forma moldada permanente.³

Os óxidos metálicos apresentam várias propriedades interessantes, como baixa densidade, baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e à abrasão, dureza e capacidade refratária, além de outras características específicas presentes em alguns desses compostos (semicondutividade, supercondutividade, propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas).⁴ Conseqüentemente, a utilização desses materiais tem crescido de forma surpreendente nas mais diversas áreas do conhecimento, sendo fortemente vinculada ao desenvolvimento tecnológico atual conforme mostrado na Tabela 1.⁵

TABELA 1. Exemplos de aplicação de materiais cerâmicos em diversas áreas.

Setor	Como os materiais cerâmicos/óxidos metálicos contribuem
Eletrificação	Isolantes elétricos para fios transmissores de energia e aparelhos domésticos
Indústria automobilística	Sensores, conversores catalíticos, “plugs” de ignição, janelas, filtros, componentes do motor, válvulas, anéis de pistão e outros dispositivos elétricos
Indústria aeronáutica	Janelas anti-embaçantes, componentes da turbina/motor
Tratamento de água e abastecimento	Filtros
Indústria eletrônica	Capacitores, dispositivos piezoelétricos, ferroelétricos, isolantes, magnetos e supercondutores
Rádio e televisão	Tubos de vidro, monitores, superfícies luminescentes, componentes elétricos
Computação	Dispositivos eletrônicos, elétricos, armazenamento magnético e vidro para monitores
Exploração espacial	“Ladrilhos” como protetores térmicos para o revestimento de foguetes, componentes resistentes a altas temperaturas, janelas eletromagnéticas e transparentes, componentes eletrônicos e lentes para telescópios
Confecção de imagens	Transdutores piezoelétricos para diagnósticos por ultrassom, detecção sonar, mapeamento do fundo oceânico, cintiladores para tomografia de raios-X computadorizada, lentes de telescópio
Tecnologia do petróleo e gás natural	Catalisadores, materiais refratários, materiais para armazenamento de petróleo e refinamento de gás, componentes automotivos
Espectroscopia e transmissão de dados	Fibras ópticas, <i>lasers</i>

Apesar de suas características interessantes, os materiais cerâmicos são normalmente quebradiços, e, conseqüentemente, podem sofrer rompimento durante sua utilização.⁶ Neste contexto, o desenvolvimento de cerâmicas avançadas tem sido amplamente estudado para superar esta limitação. O termo cerâmica avançada engloba uma classe de "novas" cerâmicas que empregam matérias primas sintéticas e em cuja preparação há um controle cuidadoso do processamento e da microestrutura.⁷ Esta classe de materiais apresenta estabilidade a alta temperatura, resistência à corrosão e dureza necessária para várias aplicações tecnologicamente relevantes.⁸ Além disso, propriedades novas, especiais ou melhoradas podem ser obtidas quando estes materiais são preparados em escala nanométrica (Tabela 2), requisito essencial para atender demandas tecnológicas emergentes.⁹

TABELA 2. Tamanho necessário para a ocorrência de mudanças significativas nas propriedades de nanomateriais⁹

Propriedades	Tamanho (nm) abaixo do qual as alterações descritas são observadas
Alteração na atividade catalítica	< 5
Materiais magnéticos “duros” tornam-se “macios”	< 20
Alteração no índice de refração	< 50
Produção de superparamagnetismo e fenômenos eletromagnéticos	< 100
Aumento da resistência mecânica	< 100
Alteração na dureza e/ou plasticidade	< 100

Óxidos heterometálicos uni- ou multifásicos representam uma classe importante de cerâmicas avançadas que apresentam propriedades físicas e químicas interessantes (comportamento ferroelétrico, piroelétrico, dielétrico e piezoelétrico) e várias possibilidades de aplicação em catálise, óptica, eletrônica, magnetismo, desenvolvimento de cerâmicas estruturais e fabricação de sensores (Tabela 3).^{10, 11, 12}

Os métodos convencionais de síntese desses óxidos são baseados em reações no estado sólido, que empregam altas temperaturas por um grande intervalo de tempo.¹³ Isto representa um gasto considerável de capital para o setor industrial e oferece desvantagens como a falta de homogeneidade no produto, as velocidades baixas de formação, a falta de controle sobre a estequiometria do material final e, em muitos casos, a necessidade de condições drásticas de sinterização.¹⁴

Demandas atuais de melhor performance, miniaturização de dispositivos e disponibilização de materiais em uma variedade de formas e microestruturas (camadas, nanopartículas, filmes finos, matrizes porosas, etc.) têm levado ao desenvolvimento de rotas químicas de produção de óxidos que utilizam condições mais brandas que os métodos tradicionais (*chimie douce*) e permitem um melhor controle sobre a composição, estrutura e morfologia dos produtos, possibilitando ainda, em muitos casos, a sua obtenção em escala nanométrica.¹⁵ Dentre as principais rotas químicas utilizadas atualmente, podemos destacar o processo sol-gel,¹⁶ a deposição química de vapor (CVD)¹⁷ e a decomposição de compostos metalorgânicos (MOD).¹⁸ Essas rotas envolvem a utilização de precursores moleculares (compostos organometálicos ou alcóxidos, β -dicetonatos e/ou carboxilatos metálicos) que possam ser facilmente hidrolisados ou decompostos termicamente para gerar os materiais de interesse.^{19, 20}

TABELA 3. Aplicações potenciais de óxidos multimetálicos e nanocompósitos cerâmicos^{10,11,12}

Material	Propriedades/aplicações
SiO ₂ /Fe	Catalisadores de alta performance; tecnologia para armazenamento de dados
SiO ₂ /CeO ₂	Fibras ópticas
PbTiO ₃ , KNbO ₃ , LiNbO ₃ , LiTaO ₃ , BaTiO ₃ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃	Dispositivos piezoelétricos e ferroelétricos
Zn ₂ SiO ₄ /Mn ²⁺ , Y ₂ O ₃ /Eu ³⁺ , CaWO ₄	Dispositivos luminescentes
SiO ₂ /Co	Fibras ópticas
Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /Ni	Materiais estruturais
Al ₂ O ₃ /NdAlO ₃ , Al ₂ O ₃ /LnAlO ₃	<i>Lasers</i> de estado sólido, materiais fluorescentes e amplificadores ópticos
TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	Meio magnético para armazenamento de informação, ferrofluidos e catalisadores
MgTiO ₃ ,	Capacitores e isolantes elétricos
CoTiO ₃	Sensores de gás
CoTa ₂ O ₆ e NiTa ₂ O ₆	Catalisadores
FeTiO ₃	Sensores de gás, catalisadores de alta performance, células solares, <i>LEDs</i> e <i>lasers</i> de estado sólido
FeVO ₄	<i>laser hosts</i> , <i>masers</i> , baterias de lítio, materiais fluorescentes, catalisadores e sensores de gás

No método CVD, os precursores são transportados em fase gasosa e decompostos termicamente para liberar componentes voláteis e gerar materiais sólidos, que podem ser “coletados” na forma de um pó ou depositados na superfície de um substrato para a formação de filmes finos.²¹ No entanto, este processo é complexo, devido ao número de variáveis que devem ser controladas e otimizadas (temperatura, pressão, taxa de volatilização, velocidade de decomposição, etc.), e muitas vezes caro, pois o aparato necessário envolve alto vácuo, atmosfera inerte e fornos, *lasers*, plasmas ou chama para promover a decomposição dos precursores.²¹

O processo de decomposição de compostos metalorgânicos (MOD), por sua vez, envolve a dissolução dos precursores em um solvente orgânico. Neste caso não ocorrem reações de oligomerização como no processo sol-gel, pois os precursores não são susceptíveis à hidrólise, e as espécies presentes em solução são semelhantes aos materiais de partida.²² A solução é então tratada termicamente, o que leva à decomposição dos precursores e à obtenção de um resíduo sólido que, após secagem ou calcinação, gera os óxidos de interesse.²³ Apesar de simples, esta metodologia apresenta algumas limitações. Primeiramente, a perda de massa e a densificação excessiva do material sólido, que ocorrem devido à perda dos ligantes volumosos do precursor, geralmente resultam em filmes de qualidade mais baixa. Além disso, muitos dos precursores apresentam reatividade limitada. A incapacidade de adaptar, variar e planejar as propriedades desses precursores pouco reativos prejudica a flexibilidade do processo.²²

Dentre as diversas rotas químicas, o processo sol-gel é amplamente utilizado por ser simples, versátil e de baixo custo. Ele é baseado em reações de hidrólise e

policondensação inorgânica de um precursor molecular em solução, levando à formação de um sol ou gel que, após secagem, gera um material sólido.²⁴

A síntese de óxidos heterometálicos e (nano)compósitos cerâmicos através destas rotas químicas é geralmente realizada a partir de uma mistura de precursores, cada um deles contendo um dos metais de interesse, na relação estequiométrica desejada para o produto final. Nesta abordagem, as diferenças nas velocidades de hidrólise ou de decomposição térmica dos precursores podem dificultar o controle sobre a homogeneidade e a estequiometria do produto.²⁵

Aplicações em tecnologia de ponta requerem óxidos com estequiometria controlada, composição complexa (sistemas multimetálicos) e homogeneidade submicrométrica.²⁶ Na maioria dos casos, estas características não são exibidas por materiais preparados através das misturas de precursores homometálicos. Neste contexto, nos últimos anos, a utilização de precursores de fonte única (SSP = *Single Source Precursors*) surgiu como alternativa importante nesta área. Os SSP são complexos que contêm diferentes metais incorporados na mesma estrutura molecular em proporções estequiométricas definidas, e que são hidrolisáveis ou decompostos termicamente em condições brandas.²⁷ A maioria dos SSP utilizados no momento são alcóxidos heterometálicos, geralmente heterolépticos,²⁸ pois a facilidade de formação de pontes alcoxo entre diferentes metais possibilita a síntese de uma variedade de espécies heteronucleares desses ligantes.²⁹ A importância do emprego de precursores moleculares homometálicos e de fonte única foi enfatizada recentemente no número especial do *Journal of Materials Chemistry*, publicado em novembro de 2004 pela *Royal*

Society of Chemistry e dedicado integralmente a este assunto (*“From Molecules to Materials”*).

Dentro deste contexto, temos interesse na síntese e na utilização de precursores de fonte única contendo Fe/Ti e Fe/V no processo sol-gel, para a obtenção dos respectivos óxidos multimetálicos. Além disso, pretendemos comparar os resultados obtidos através dos SSP com os produzidos pelas misturas de precursores unimetálicos.

1.1.1. PROCESSO SOL-GEL

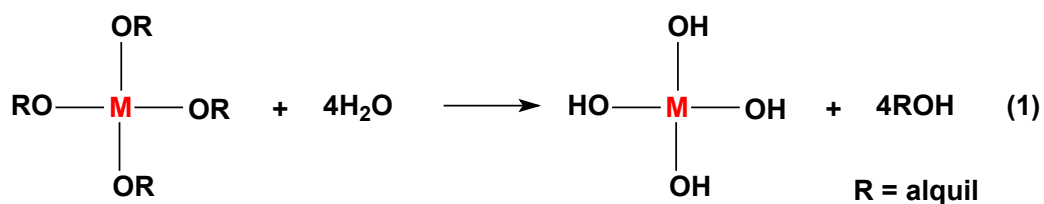
O processo sol-gel vem sendo empregado na síntese de uma série de materiais tecnologicamente importantes, incluindo cerâmicas, vidros e híbridos orgânico-inorgânicos.^{30,31} Ele envolve a formação e o crescimento de uma rede polimérica tridimensional através de reações de hidrólise e policondensação de um precursor molecular. No caso de óxidos de metais, a ligação M-O é a base desta rede.³²

1.1.1.1. ETAPAS DO PROCESSO SOL-GEL

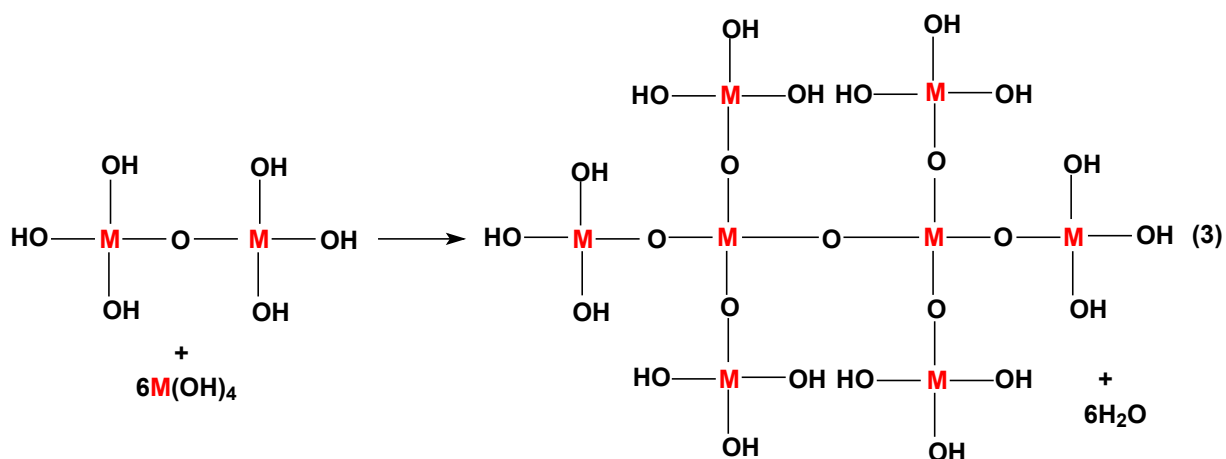
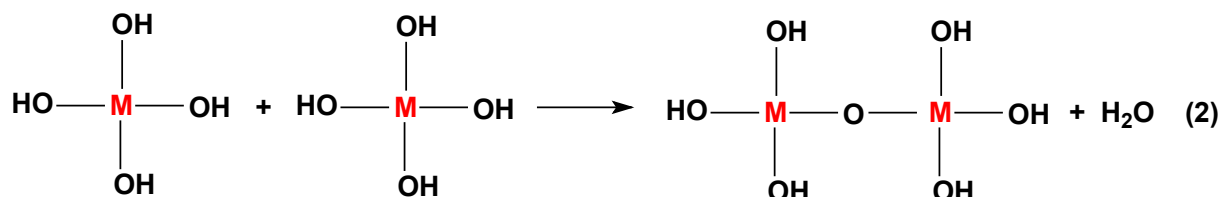
Primeiramente, o precursor molecular é dissolvido em um solvente orgânico e em seguida recebe a adição de água, o que dá início ao processo sol-gel.

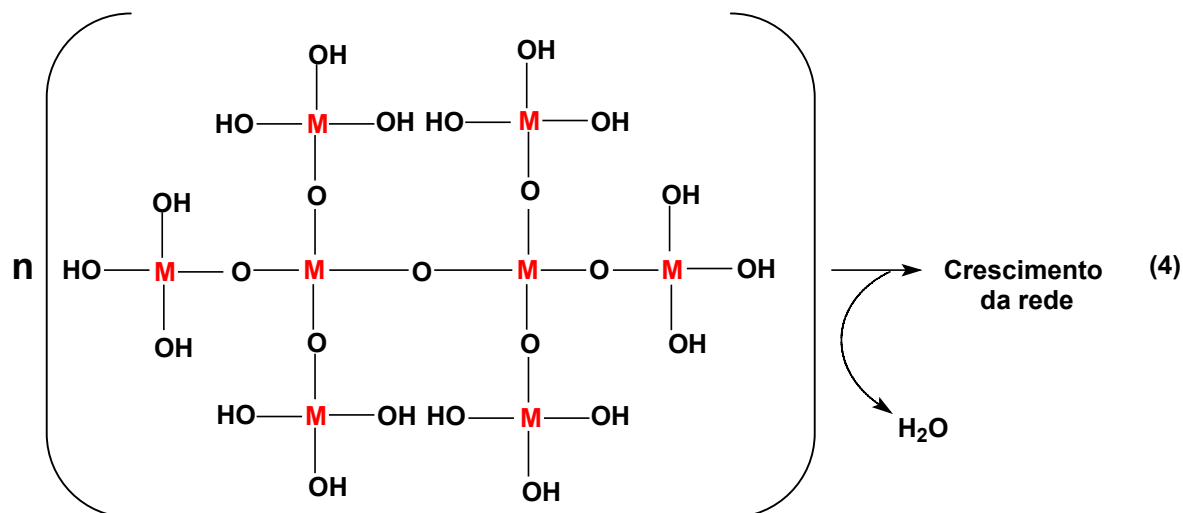
Considerando a utilização de um alcóxido metálico como precursor molecular, a primeira etapa do processo consiste na hidrólise dos grupos alcóxido, por um

mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2 , Equação 1). Catálise ácida ou básica é geralmente utilizada nesta etapa.²²



As espécies M-OH sofrem então reações de condensação (Equação 2) e policondensação (Equações 3 e 4), que levam à formação de pontes oxo e geram oligômeros e polímeros tridimensionais.





Um sol pode ser definido como uma dispersão de partículas coloidais, ou seja, partículas sólidas com tamanho entre 1-100 nm.²² Portanto, um sol pode ser formado no processo após a hidrólise, condensação e/ou policondensação do precursor molecular, dependendo do tamanho das redes poliméricas geradas.

Quando estas redes poliméricas atingem um tamanho macroscópico, forma-se o gel,³³ que é uma rede rígida interconectada, com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas de tamanho médio $> 1 \mu\text{m}$.

Historicamente, o processo sol-gel foi desenvolvido com precursores contendo silício. Naqueles casos, era freqüente a formação de um gel após as etapas de hidrólise/policondensação. Contudo, em outros sistemas, o estado de gel não é a única possibilidade para o produto final, pois suspensões coloidais e precipitados também são possíveis. Isso ocorre porque a estrutura e a morfologia das redes macromoleculares metal-oxigênio são dependentes da velocidade das reações que governam o processo. Como as velocidades de hidrólise e policondensação podem ser ajustadas conforme o precursor e as condições experimentais empregadas, o processo torna-se

extremamente versátil.³⁴ Além disso, certos elementos não apresentam reatividade suficiente para que as reações de policondensação prossigam até a formação do gel. Muitos metais de transição, por exemplo, apresentam eletronegatividades menores do que a do silício, o que enfraquece menos a ligação OH e desfavorece a ocorrência das reações de policondensação.³⁵

A próxima etapa, nos casos em que um gel é obtido, consiste no seu envelhecimento. Reações de policondensação e processos de solubilização localizada e reprecipitação continuam a ocorrer e o produto se transforma numa massa sólida. Isso é acompanhado pela contração da rede polimérica tridimensional, expulsão do solvente presente nos poros e diminuição da área superficial. Em certas aplicações, este procedimento é importante para evitar quebras e prejuízo às propriedades do produto final, pois a força mecânica de um gel aumenta significativamente após o envelhecimento.²²

O sol ou gel é então submetido à secagem, na qual a água e moléculas orgânicas voláteis são removidas da rede polimérica. No caso de um gel, se o solvente é removido através de evaporação térmica, o sólido gerado é denominado *xerogel*.³⁶ Já se o solvente é removido através de condições supercríticas ou quase supercríticas, o sólido é um *aerogel*.³⁶ Esta etapa é importante, visto que ocorrem mudanças significativas na estrutura do produto. Durante a evaporação térmica, forças capilares induzem tensões no gel, levando ao colapso de sua rede.³⁶ Ocorre também o aumento na agregação das partículas, com a formação de ligações químicas adicionais, o fortalecimento da estrutura contra colapsos posteriores e a formação de uma estrutura

porosa rígida (Figura 1). Portanto, um *xerogel* apresenta uma estrutura altamente compacta comparada à do gel.³⁷

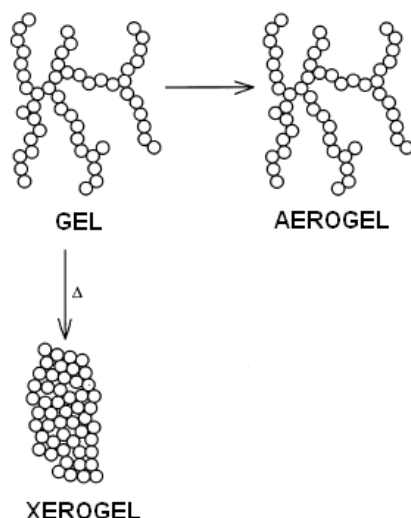


FIGURA 1. Comparação estrutural simplificada entre um gel, um *xerogel* e um *aerogel*.³⁶

Por outro lado, a extração supercrítica do solvente não induz *tensões* na rede do gel devido à ausência de interfaces vapor-solvente. Conseqüentemente, a estrutura de um *aerogel* assemelha-se mais à do gel correspondente do que a de um *xerogel*.³⁷

Após a secagem ocorre a desidratação, na qual grupamentos hidroxila de superfície (M-OH) são removidos por condensação de grupamentos OH vizinhos, levando à formação de pontes oxo e à eliminação de água (reação de sinérese).³³

Finalmente, a última etapa do processo é a densificação do material sólido, que ocorre a altas temperaturas ($T > 800^{\circ}\text{C}$). Nesse caso os poros são removidos e qualquer resíduo orgânico é eliminado, levando a um aumento significativo da densidade do material.³⁸

Portanto, o processo sol-gel envolve a conversão, através de reações químicas, de uma solução de um precursor molecular num sol ou gel, que é subsequente transformado num produto sólido pela secagem, densificação ou calcinação (Figura 2).³⁹

Outra característica do processo sol-gel é a existência de várias possibilidades de processamento do material coloidal, que podem produzir filmes finos (*dip-coating* e *spin-coating*), fibras, pós, monolitos e partículas de vários tamanhos e formas,⁴⁰ ampliando as possibilidades de aplicação dos produtos (Figura 3). Além disso, como o processo é baseado em reações em solução, podem ser gerados materiais multifásicos, (nano)compósitos misturados em nível submicrométrico, com grande superfície de contato entre as fases e, conseqüentemente, propriedades potencializadas. Um exemplo deste resultado é a produção do nanocompósito $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ através do SSP $[\text{NdAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}(\text{Pr}^i\text{OH})]$. O produto apresenta fotoluminescência 40 vezes superior à do NdAlO_3 .⁴¹

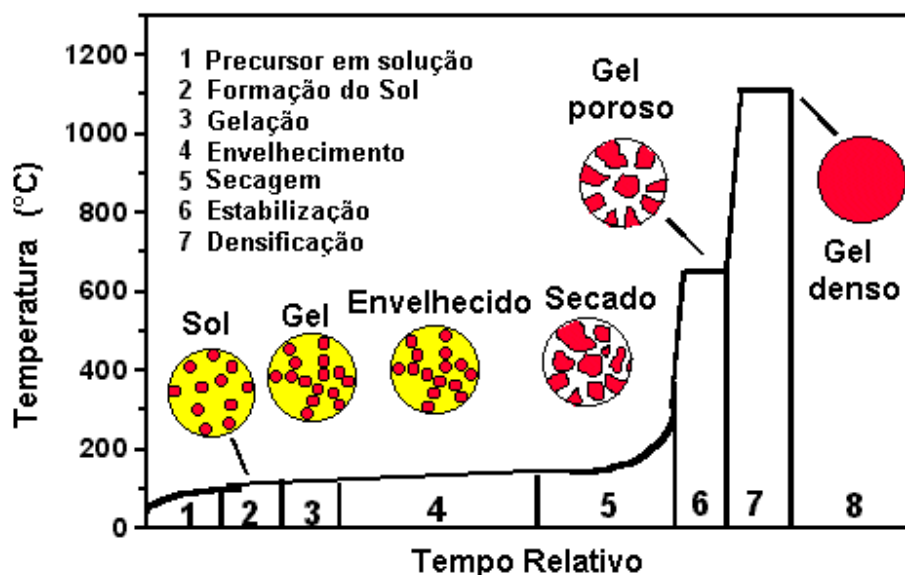


FIGURA 2. Etapas do processamento sol-gel.²²

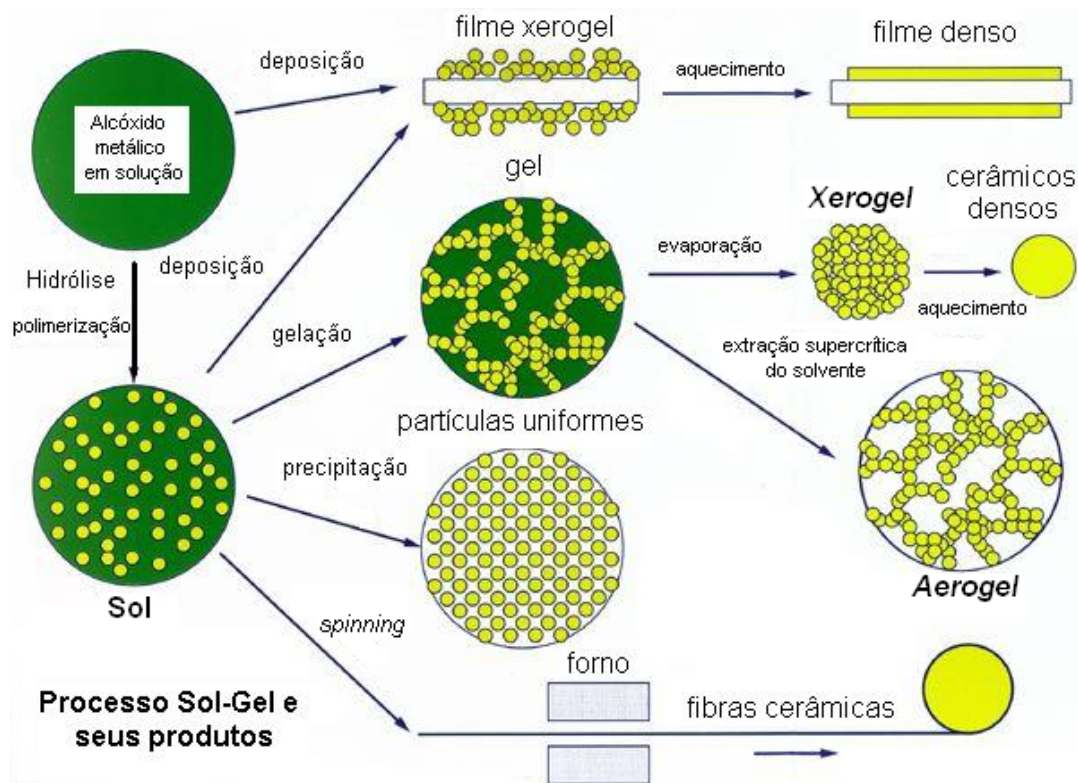


FIGURA 3. Possibilidades de processamento do material produzido através do processo sol-gel.²²

1.1.2. QUÍMICA DE PRECURSORES PARA O PROCESSO SOL-GEL

Os requerimentos básicos para um precursor ser empregado no processo sol-gel são a solubilidade em solventes orgânicos e a susceptibilidade à hidrólise. Alta pureza, fácil manuseio e estocagem e atoxicidade são também importantes. Os principais precursores utilizados são:⁴²

- β -dicetonatos metálicos;
- carboxilatos metálicos (principalmente acetatos);
- alcóxidos metálicos.

Por atuarem como quelantes ou ligantes em ponte, os carboxilatos freqüentemente geram polímeros ou oligômeros do tipo $[\{M(O_2CR)_n\}_m]$, insolúveis em solventes orgânicos. Isso torna inviável a utilização exclusiva desses ligantes nos precursores.⁴³ Além disso, os carboxilatos são em geral estáveis frente à água e ao oxigênio, ou seja, pouco reativos. Por estes motivos, os ligantes acetato são freqüentemente utilizados em conjunto com alcóxidos nos precursores metálicos, para diminuir a reatividade do precursor frente às reações de hidrólise/policondensação.

Os β -dicetonatos metálicos constituem uma classe de compostos atrativos para técnicas como o CVD devido à sua volatilidade. A maioria dos β -dicetonatos são monoméricos, mas isto pode variar em complexos de metais divalentes de elevado raio iônico. Sua volatilidade é governada pela natureza dos grupos R e R' e dos centros metálicos.⁴⁴

Os alcóxidos metálicos, por sua vez, por serem solúveis em solventes orgânicos e apresentarem alta susceptibilidade à hidrólise, constituem uma classe de compostos amplamente utilizada como precursores de óxidos preparados através do processo sol-gel.¹⁵ Além disso, como os ligantes RO^- freqüentemente formam pontes entre diferentes metais, a sua utilização permite a síntese de uma variedade de estruturas polinucleares.⁴⁴ Por esta razão, os alcóxidos heterometálicos, geralmente heterolépticos, constituem a grande maioria dos SSP utilizados atualmente.⁴⁵

Uma comparação entre as principais propriedades físicas e químicas de cada tipo de precursor é apresentada na Tabela 4.⁴²

TABELA 4. Comparação entre as propriedades dos precursores normalmente empregados no processo sol-gel.⁴²

Propriedade	Desempenho relativo
Solubilidade em solventes orgânicos	$M(OR)_n > M(\beta\text{-dicet})_n > M(O_2CR)_n$
Adequação à síntese planejada	$M(OR)_n \gg M(\beta\text{-dicet})_n \gg M(O_2CR)_n$
Facilidade para a formação de espécies heterometálicas	$M(OR)_n > M(O_2CR)_n > M(\beta\text{-dicet})_n$
Susceptibilidade à hidrólise	$M(OR)_n \gg M(O_2CR)_n \gg M(\beta\text{-dicet})_n$

Portanto, os alcóxidos metálicos superam os β -dicetonatos e os carboxilatos em todas as propriedades requeridas, o que os caracteriza como a classe de precursores mais adequados e, por isso, mais utilizados no processo sol-gel.¹⁵

1.1.3. PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS HETEROMETÁLICOS E NANOCOMPÓSITOS CERÂMICOS ATRAVÉS DE PRECURSORES DE FONTE ÚNICA

As vantagens da utilização de precursores de fonte única em relação à de misturas de precursores vêm sendo relatadas na literatura. Por exemplo, a hidrólise do SSP $[Bi_4Ti_3O_4(OEt)_{16}]$ em etanol resultou na formação do óxido misto $Bi_4Ti_3O_{12}$, que cristaliza a 470°C . Já a utilização de misturas de $[Ti(OR)_4]$ e $[Bi(OAc)_3]$ na mesma proporção estequiométrica levou a uma pureza menor e a temperaturas de cristalização cerca de 200°C superiores.⁴² Outro exemplo envolve o processamento da espécie $[BaTi(OH)(O^iPr)_5(HO^iPr)_3]_2$ em comparação à rota hidróxido + acetato.⁴⁶ Enquanto esta última gerou $BaTiO_3$ contaminado por $BaCO_3$ e Ba_2TiO_4 mesmo a 1200°C , a utilização do SSP gerou $BaTiO_3$ puro a 600°C . Finalmente, a utilização da espécie

$[YFe(Pr^iO)_6(Pr^iOH)]_2$ possibilitou a obtenção do óxido heterometálico $YFeO_3$ puro a 680°C , uma preparação incomum por causa da fácil produção de $Y_3Fe_5O_{13}$ e Fe_2O_3 como fases secundárias em outros sistemas.⁴⁷

1.1.4. CLASSIFICAÇÃO DOS PRECURSORES DE FONTE ÚNICA

Os precursores moleculares têm sido classificados em três categorias (SSP-I, SSP-II e SSP-III), com base na proporção estequiométrica dos metais e no controle das reações de hidrólise e policondensação.^{27,48} Na classe SSP-I, o precursor contém os metais na mesma proporção estequiométrica em que eles estão presentes no óxido de interesse (Equação 5, onde A e B são os diferentes metais e X e Y são os ligantes):



Já os precursores SSP-II, além de apresentarem uma estequiometria adequada, também contêm ligantes escolhidos para minimizar a ocorrência de reações químicas paralelas e/ou evitar a permanência, no meio reacional, de qualquer espécie que não o óxido de interesse. Na equação abaixo está ilustrada, por exemplo, a combinação de X e Y para formar uma molécula volátil ou solúvel (que pode ser removida por extração, filtração ou decantação):



O terceiro caso, SSP-III, representa uma situação mais complexa na qual um sistema multifásico é obtido numa estequiometria controlada. Nesses casos, a proporção molar dos metais no precursor é diferente da proporção em um único óxido heterometálico estável. A utilização destes precursores é de interesse porque as duas (ou mais) fases podem se interpenetrar tridimensionalmente durante as reações em solução, formando (nano)compósitos óxido-óxido com propriedades singulares.⁴⁹⁻⁵²

1.1.5. UTILIZAÇÃO DO ALCÓXIDO TRINUCLEAR $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ COMO PRECURSOR DE FONTE ÚNICA NO PROCESSO SOL-GEL

Este alcóxido (Figura 4) foi sintetizado e caracterizado pela primeira vez pelo nosso grupo de pesquisa.⁵³

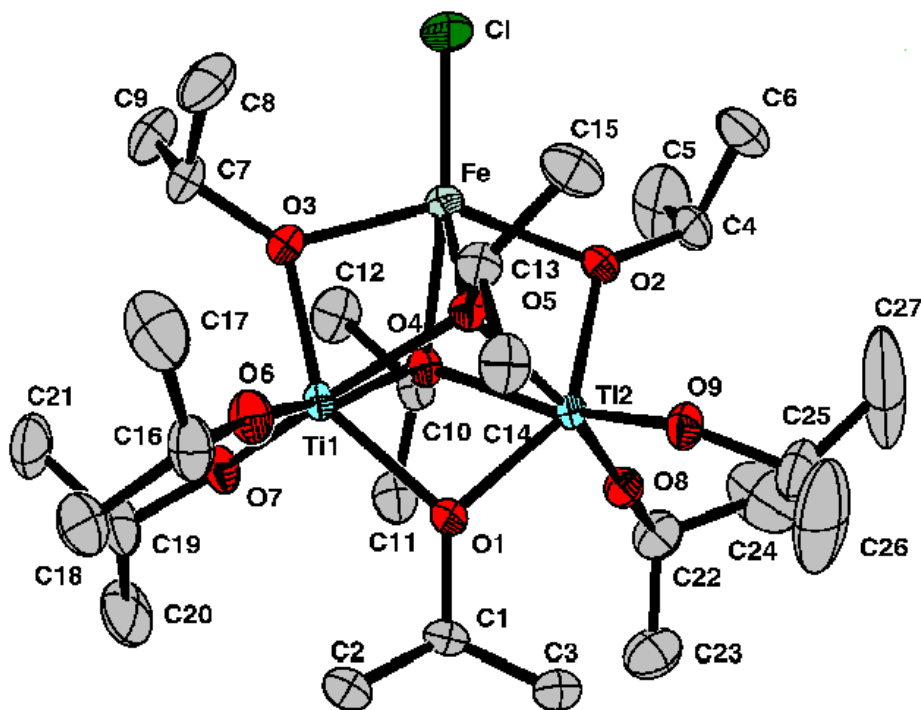


FIGURA 4. Estrutura molecular do complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$.⁵³

Decidimos utilizá-lo neste trabalho por sua síntese já estar otimizada e ser reprodutível. Além disso, trata-se do primeiro alcóxido heterometálico de ferro e titânio a ser empregado no processo sol-gel, com potencial para a geração de sistemas multimetálicos.

1.1.5.1. INTERESSE EM ÓXIDOS CONTENDO FERRO E TITÂNIO

A incorporação de ferro como dopante na rede cristalina do TiO_2 (anatase) tem sido utilizada para ampliar a região de absorção de luz pelo semicondutor do ultravioleta para o visível, melhorando a sua performance fotocatalítica na degradação de vários substratos orgânicos (efluentes industriais, por exemplo) e na fotorredução do N_2 .⁵⁴ Já misturas de óxidos de Fe^{III} e Ti^{IV} (sistemas bifásicos) podem ser empregados como catalisadores em reações de desidrogenação, na síntese de diamantes e como materiais resistentes a corrosão.⁵⁵

Os óxidos heterometálicos de ferro e titânio mais comuns são a ilmenita, FeTiO_3 , e a pseudobruquita, Fe_2TiO_5 . Esta última é um semicondutor do tipo n cujo “gap” de energia é de 0,92 eV. Já a ilmenita faz parte de uma classe de semicondutores de elevado “band-gap” (2,54 eV), que são muito atrativos para o desenvolvimento de dispositivos como células solares, circuitos integrados de alta temperatura, dispositivos eletrônicos de alta potência, diodos emissores de luz de pequenos comprimentos de onda e lasers de estado sólido.⁵⁵ Ela já tem sido utilizada em eletrodos de células combustíveis do tipo óxido sólido (SOFC), barreiras metal-ar, sensores de gás e catalisadores de alta performance para a oxidação completa de hidrocarbonetos ou CO

e a redução do NO.⁵⁶ Além disso, a sua combinação com a hematita (α -Fe₂O₃) em soluções sólidas do tipo [(1-x)FeTiO₃·xFe₂O₃] permite a obtenção de condução do tipo *p* ($x < 0,27$) ou do tipo *n* ($x > 0,27$), o que faz deste material um semiconductor auto-compensador. Esta propriedade permite a construção de varistores e diodos p-n.⁵⁷

1.1.6. UTILIZAÇÃO DO ALCÓXIDO BINUCLEAR [Fe₂(μ-OPrⁱ)₂V(OPrⁱ)₂(HOPrⁱ)] COMO PRECURSOR DE FONTE ÚNICA NO PROCESSO SOL-GEL

Este complexo (Figura 5) é o primeiro alcóxido heterometálico de ferro e vanádio descrito na literatura, desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa.⁵⁸ Como ele apresenta os diferentes metais na razão estequiométrica 1:1, trata-se provavelmente de um SSP-I para a obtenção do óxido heterometálico FeVO₄.

O interesse no estudo do vanadato de ferro(III), FeVO₄, deve-se principalmente às suas propriedades catalíticas e magnéticas. O FeVO₄ é uma entre poucas substâncias com efeito catalítico na alquilação seletiva do fenol e do metilfenol por metanol.⁵⁹ Outras aplicações incluem sensores de gás para a detecção de traços de H₂S no meio ambiente, *laser hosts*, *masers* e materiais fluorescentes.^{60,61}

O FeVO₄ também tem atraído o interesse da comunidade científica pelo seu comportamento eletroquímico.⁶² Na forma de pó, ele é capaz de armazenar íons lítio como Li_xFeVO₄, com $x \approx 15$. Este processo leva à amorfização da estrutura.⁶³ A fase amorfa formada eletroquimicamente exhibe uma reação reversível na faixa de $7 < x < 15$, o que torna este óxido um candidato em potencial para uso em baterias recarregáveis de lítio.^{63,64}

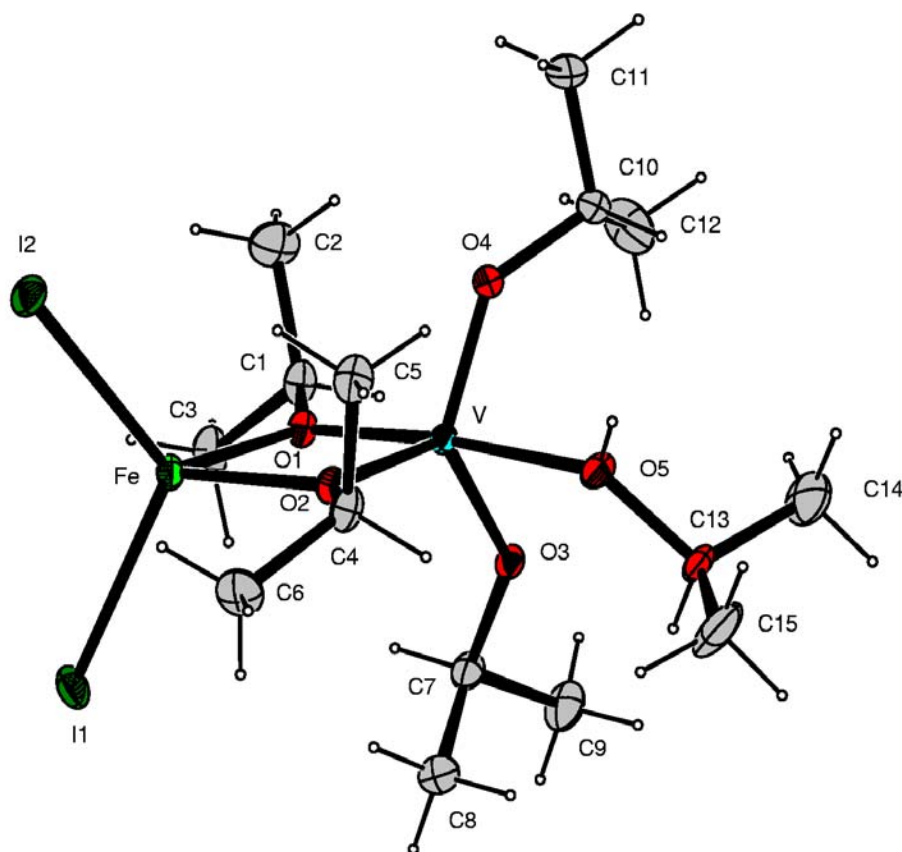


FIGURA 5. Estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr})_2\text{V}(\text{OPr})_2(\text{HOPr})]$.⁵⁸

Com o crescimento do mercado de produtos portáteis, tornou-se importante o desenvolvimento de baterias com propriedades cada vez melhores, como alta performance, vida útil longa, leveza e miniaturização. Neste contexto, as baterias de lítio apresentam o melhor desempenho em termos de massa e densidade de energia gerada.⁶⁵ Os esforços atuais dos grupos de pesquisa para melhorar esse desempenho visam modificar as características dos óxidos metálicos litiados empregados como cátodo e desenvolver materiais alternativos ao eletrodo de grafite atualmente utilizado como ânodo.⁶⁵

1.2. OBJETIVOS DO PROJETO DE DISSERTAÇÃO

Neste trabalho temos interesse no tratamento sol-gel dos alcóxidos polimetálicos $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]^{53}$ e $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]^{58}$ visando a obtenção dos respectivos óxidos heterometálicos e/ou (nano)compósitos. Estamos também envolvidos na síntese planejada de um novo alcóxido de ferro e titânio 1:1 para uma possível aplicação como SSP-I na obtenção da ilmenita, FeTiO_3 .

1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.1.1. Utilizar o precursor $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ no processo sol-gel para obtenção de óxidos de ferro e titânio;
- 2.1.2. Efetuar alterações no processamento sol-gel da espécie $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, para verificar a influência das condições experimentais sobre a natureza do produto final;
- 2.1.3. Comparar os resultados obtidos através do uso deste precursor de fonte única com os do processamento sol-gel da mistura de FeCl_2 e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ na razão molar 1:2;
- 2.1.4. Utilizar o precursor $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ no processo sol-gel para a obtenção do óxido FeVO_4 ;
- 2.1.5. Desenvolver uma rota sintética para a obtenção de um alcóxido heterobimetálico de ferro e titânio contendo os metais na proporção estequiométrica 1:1;
- 2.1.6. Utilizar este alcóxido no processo sol-gel visando a obtenção da ilmenita, FeTiO_3 ;

2.2.8. Caracterizar todos os produtos por análise elementar, difratometria de raios-X (monocristal e pó, onde cabível), técnicas espectroscópicas (RPE, RMN, espectroscopias Mössbauer, de absorção na região do infravermelho, Raman e eletrônica), técnicas magnetoquímicas, análise térmica (termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura) e microscopia eletrônica.

1.3. JUSTIFICATIVA

De acordo com a literatura especializada, há diversas vantagens na utilização de precursores de fonte única (em relação a misturas de compostos unimetálicos) para a obtenção de óxidos heterometálicos. No entanto, há dificuldades na obtenção e caracterização precisa destes precursores. Podemos destacar que nosso grupo de pesquisa tem conseguido, nesses últimos anos, bons resultados na síntese e caracterização de uma variedade de alcóxidos homo- e heterometálicos, o que dá suporte a este trabalho.^{53,58,66,67}

CAPÍTULO 2 - EXPERIMENTAL

2.1. GERAL

As operações experimentais em atmosfera inerte foram realizadas sob N_2 (pureza 99,999%, White Martins), pelo uso de técnicas de Schlenk, “glove-bag” e “glove-box”. Nas linhas de vácuo e de gás inerte, o $N_{2(g)}$ foi passado por um condensador resfriado a 77 K para a remoção de traços de umidade. Os solventes foram purificados por métodos padronizados,⁶⁸ secados exaustivamente e (bi)destilados sob N_2 imediatamente antes do uso.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na região de 400 a 4000 cm^{-1} , foram obtidos num aparelho BOMEN série MB ou BIORAD FTS3500GX no Departamento de Química da UFPR. Os espectros foram registrados a partir de emulsões das amostras pulverizadas em óleo mineral (Nujol, estocado sobre sódio metálico em atmosfera inerte) ou em pastilhas com KBr.

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP/São Paulo ou no Departamento de Química da UFPR, em equipamentos Renishaw acoplados a microscópios óticos. Estes últimos focam a radiação incidente em uma área da amostra (policristalina) de aproximadamente $1\mu m^2$. O laser utilizado foi de He-Ne (USP, 632,8 nm) ou Ar^+ (UFPR, 514 nm) com potência de 8 mW (USP) ou 2mW (UFPR), na região de 185 a 2000 cm^{-1} .

A análise por difratometria de raios-X (pó) foi realizada no Departamento de Física da UFPR, em um equipamento Philips-Rigaku, ou no Departamento de Química da UFPR, num equipamento Shimadzu XRD 6000. Os difratogramas foram obtidos com radiação Co-K α (DFIS) ou Cu-K α (DQUI) e coletados a 1°/min ou 2°/min (em 2 θ). Pó de Si foi empregado como padrão interno. As condições de utilização do instrumento foram 40 kV, 20 mA (DFIS) ou 40 kV, 40 mA (DQUI).

A análise por difratometria de raios-X de monocristal foi feita na Universidade de Sussex, Inglaterra (Department of Chemistry) em um equipamento NoniusKappa CCD com detector de área. A coleta de dados foi feita a 173 K. A estrutura foi resolvida por métodos diretos com auxílio do programa WinGX e refinada com SHELXL-97.⁶⁹

A análise dos teores de C e H foi realizada sob argônio no laboratório MEDAC Ltd., em Egham (Surrey, Inglaterra). As dosagens de ferro utilizaram o método espectrofotométrico do tiocianato.^{70,71}

As medidas termogravimétricas (TGA) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram feitas ao ar entre 25°C e 1000°C num equipamento NETZSCH STA 409 EP, com velocidade de aquecimento de 8°/min. Os tratamentos térmicos foram realizados em mufla ou em forno tubular no Laboratório de Química Ambiental e de Materiais no DQUI/UFPR.

As análises por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER ESP 300E operando em banda X (9,5 GHz). As medidas foram efetuadas nos sólidos a 77 K. O tratamento dos dados de RPE foi realizado com o auxílio do programa WIN-EPR (Bruker).

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram realizadas num microscópio eletrônico LEO 440 equipado com um analisador Oxford 7060, no Instituto de Química da USP-São Carlos, ou num microscópio eletrônico JEOL JSM-6360LY no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME). As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas num microscópio JEOL JEM 1200 no CME/UFPR, com uma potência do feixe de 120 kV.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro ES-Technology modelo MS105, com uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de ródio, no Departamento de Química Biológica do John Innes Centre, em Norwich (UK). A referência utilizada foi ferro metálico a 298 K.

2.2. SOLVENTES

Os solventes utilizados nas manipulações e análises foram: tolueno (Carlo Erba), 2-propanol (Aldrich 99,5%, anidro), tetraidrofurano (Carlo Erba) e hexano (Mallinckrodt).

2.2.1. SECAGEM DO TOLUENO

Foram adicionados cerca de 2 g de fios de sódio metálico a uma garrafa contendo 1 L de tolueno. Após 3 dias, foram adicionados mais 2 g de sódio e a mistura foi guardada por 48 h. O solvente foi então transferido para um balão de 500 mL,

refluxado por 2 h sobre sódio metálico (com benzofenona como indicador) e destilado para uso imediato.

2.2.2. SECAGEM DO TETRAIDROFURANO (THF)

Em uma garrafa contendo 1 L de thf foram adicionados 10 g de sulfato ferroso para a remoção de peróxidos. Após 5 dias, o solvente foi filtrado e transferido para uma garrafa contendo 5 g de hidróxido de potássio, permanecendo em repouso por 3 dias. Após esse período, o thf foi novamente filtrado e colocado sobre cerca de 4 g de sódio metálico por mais 4 dias. O solvente foi então finalmente transferido para um balão de fundo redondo, onde foi submetido a refluxo sobre sódio metálico durante 3 horas (com benzofenona como indicador) e destilado imediatamente antes do uso.

2.2.3. SECAGEM DO 2-PROPANOL

O 2-propanol foi transferido da garrafa selada sob atmosfera de N_2 para um balão de Schlenk de 1000 mL contendo 2 g de fios de sódio metálico. O solvente foi refluxado por 4 h e destilado a seguir. Este destilado foi coletado em um balão de 500 mL contendo 3 g de CaH_2 , de onde foi finalmente destilado para utilização após 4 h de refluxo.

2.2.4. SECAGEM DO HEXANO

Em uma garrafa contendo 1 L de hexano foram adicionados 5 g de CaCl_2 anidro; este conteúdo foi deixado em repouso por 2 dias. Em seguida, o hexano foi filtrado e secado sobre fios de Na^0 (2 g), permanecendo em repouso por 3 dias. Este tratamento com sódio metálico foi repetido. O hexano foi então transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL, refluxado e destilado sobre hidreto de cálcio. O destilado foi coletado em um balão de 250 mL contendo 1 g de Na^0 (fios), 5 gotas de tetraetilenoglicol-dimetiléter (99%) e benzofenona como indicador, para ser novamente refluxado e destilado imediatamente antes do uso.

2.3. REAGENTES

O cloreto de ferro(II) anidro (Aldrich), o cloreto de vanádio(III) (Aldrich), o cloreto de cobre(I) (Aldrich), o HCl (Synth) e o HNO_3 65 % (Carlo Erba) foram utilizados sem tratamento prévio. O tetraisopropóxido de titânio (Eastmann Kodak) foi destilado antes do uso. Em algumas sínteses, o isopropanol (Aldrich) foi empregado tal como adquirido do fornecedor. O KOPr^i foi sintetizado através da alcoólise do KH (35 % em óleo mineral) previamente purificado por lavagem com hexano seco.⁷² O LiOBu^t foi preparado através da reação entre Li^0 e Bu^tOH em tolueno, sob refluxo, de acordo com método descrito na literatura.⁷³

2.4. SÍNTESE DE MATERIAIS DE PARTIDA E ALCÓXIDOS HETEROMETÁLICOS

2.4.1. SÍNTESE DO PRECURSOR DE FONTE ÚNICA $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]^{53}$

Em um balão de Schlenk de 125 mL contendo uma suspensão de 1,17 g (11,9 mmol) de KOPr^i em tolueno, foram adicionados 6,67 g (23,8 mmol) de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$. Esta mistura foi deixada em refluxo a 74°C por 5 h. Depois disso, o meio reacional recebeu a adição de uma suspensão contendo 0,88 g (11,9 mmol) de FeCl_2 , 30 mL de tolueno e 2 mL de 2-propanol. A mistura foi então deixada a 40°C por 2 dias, produzindo uma suspensão castanho-escura que, depois de filtrada, gerou uma solução castanho-escura. Esta foi concentrada sob vácuo até atingir um volume de 20 mL e recebeu em seguida a adição de um volume equivalente de isopropanol. Após seu resfriamento a -20°C por dois dias, cristais marrons claros de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ foram obtidos. Estes foram isolados por filtração (2,88 g); o rendimento de síntese foi de 33,7%.

2.4.2. SÍNTESE DO $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]^{74}$

Uma suspensão de 1,65 g de VCl_3 (10,5 mmol) em 100 mL de thf foi aquecida sob refluxo a 92°C por 19 horas e em seguida filtrada a quente, produzindo uma solução vermelha (vinho) e uma pequena quantidade de um pó marrom escuro, que foi descartado. O líquido-mãe foi resfriado a 5°C e depois a -20°C, produzindo cristais vermelhos que foram filtrados e secados sob vácuo. Rendimento: 3,05 g (78 %).

2.4.3. SÍNTESE DO $[V(OBu^t)_4]^{75}$

Em um balão de Schlenk de 250 mL, preparou-se uma suspensão branca de 6,41 g de $LiOBu^t$ (79,2 mmol) em 125 mL de hexano e 40 mL de thf. Este balão foi conectado na parte inferior de um filtro de Schlenk com equalizador de pressão, contendo 7,41 g (19,8 mmol) de $[VCl_3(thf)_3]$. Na porção superior do filtro foi conectado um condensador de refluxo. O sistema foi aquecido a $96^\circ C$ por 19 h para a adição lenta do material de partida de vanádio à solução de $LiOBu^t$, o que gerou uma mistura de reação de coloração azul escura. Após a adição completa do $[VCl_3(thf)_3]$, 2,04 g (20,6 mmol) de $CuCl$ foram adicionados à suspensão reacional, levando ao aparecimento imediato de uma coloração vermelho-metálica na parede do balão, decorrente da formação de Cu^0 . A mistura foi então aquecida sob refluxo por 3 h, filtrada 2 vezes por Celite, concentrada sob vácuo até cerca de 5 mL e finalmente destilada sob vácuo, gerando 3,48 g de produto, um líquido azul brilhante (51 % de rendimento).

2.4.4. SÍNTESE DO $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]^{76}$

O procedimento empregado nesta síntese será objeto de patente e por isso não será descrito nesta dissertação.

2.4.5. SÍNTESE DO $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_2(\text{HOPr}^i)_4]^{58}$

2.4.5.1. PURIFICAÇÃO DO FERRO METÁLICO

Inicialmente foi realizado um tratamento superficial do ferro metálico de acordo com o seguinte procedimento: 2,03 g de Fe^0 (36,35 mmol) foram lavados duas vezes com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 10% (v/v) e com água destilada. Em seguida, o metal foi lavado quatro vezes com acetona e secado sob vácuo. No final do tratamento, foram recuperados 1,80 g de sólido (88,6 %).

2.4.5.2. SÍNTESE

Uma solução de 8,18 g (32,3 mmol) de I_2 em 60 mL de Pr^iOH foi adicionada a uma suspensão de 2,89 g de Fe^0 (51,6 mmol) em 30 mL de tolueno. A mistura reacional foi deixada em agitação à temperatura ambiente por 96 h, gerando uma suspensão preta-esverdeada contendo um corpo de fundo de Fe^0 , que foi filtrada e concentrada sob vácuo. Isso levou à precipitação de um sólido verde claro, que foi filtrado, lavado com hexano e redissolvido em 10 mL de tolueno e 1 mL de 2-propanol. A esta mistura adicionou-se uma sobrecamada de 11 mL de hexano, o que, após mistura de fases, levou à obtenção de 1,92 g de cristais verde-escuros (13,86 % de rendimento de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_2(\text{HOPr}^i)_4]$).

2.4.6. SÍNTESE DO PRECURSOR DE FONTE ÚNICA $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]^{58}$

Em um balão de 125 mL, preparou-se uma solução verde-acastanhada contendo 1,85 g de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_2(\text{HOPr}^i)_4]$ (2,15 mmol) em 10 mL de tolueno e 1 mL de 2-propanol. A esta solução foi adicionada outra solução, esta azul brilhante, contendo 1,20 g de $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (2,08 mmol) em 10 mL de tolueno. A mistura produziu uma solução preto-esverdeada, que foi deixada em agitação à temperatura ambiente por 48 h e depois recebeu a adição cuidadosa uma sobrecamada de hexano (20 mL). O procedimento resultou na obtenção de 1,62 g de cristais pretos, correspondentes a um rendimento de 57,7 %.

CAPÍTULO 3 - PROCESSAMENTO SOL-GEL DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ – MÉTODOS 1 E 2

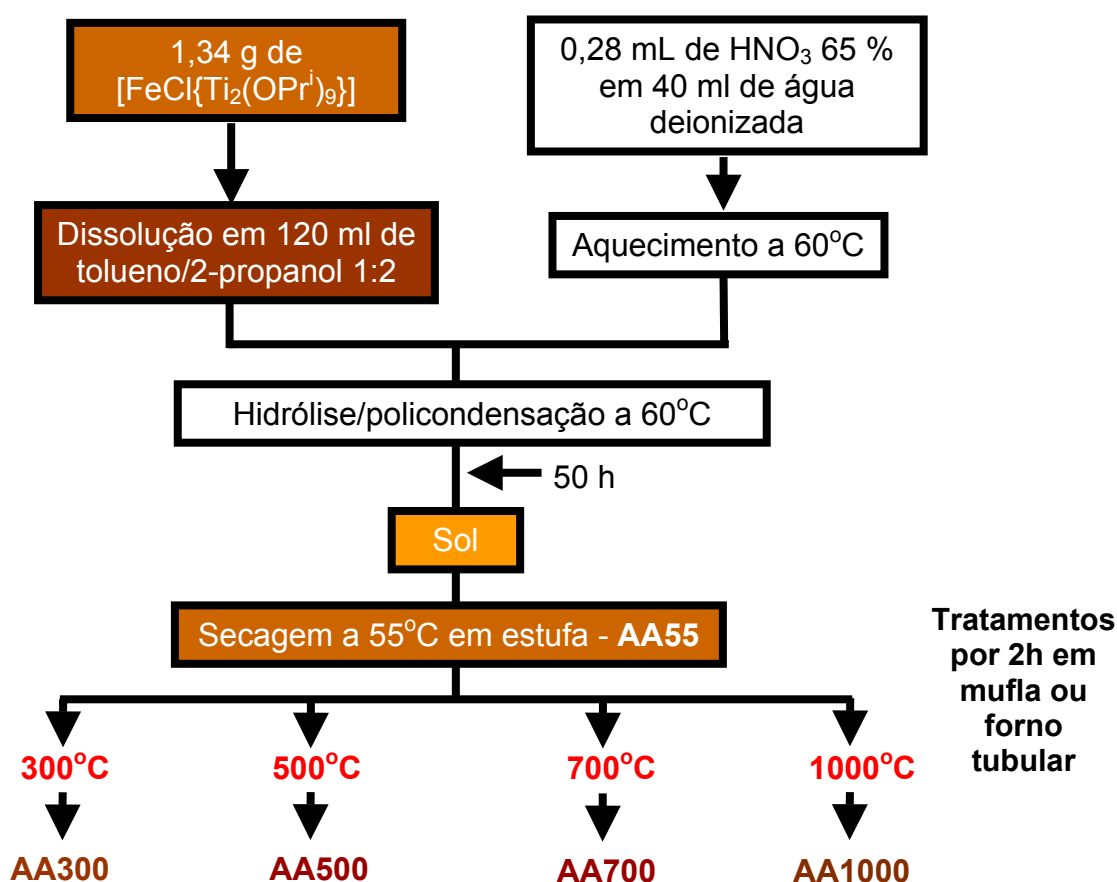
De acordo com os objetivos deste projeto de dissertação, o precursor de fonte única $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ foi submetido ao processo sol-gel, sob diferentes condições experimentais, para a obtenção de óxidos de ferro e titânio. Este capítulo descreve os procedimentos e resultados dos dois primeiros processamentos (métodos **1** e **2**), que têm em comum o fato de que os tratamentos térmicos (dos sólidos obtidos a partir do sol) foram conduzidos ao ar. As análises difratométricas e espectroscópicas dos produtos são descritas neste capítulo, enquanto os resultados das análises morfológicas e de EDS são relatados e discutidos no capítulo 5.

3.1. MÉTODO 1 - HIDRÓLISE E TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADOS AO AR

3.1.1. METODOLOGIA

Nesta rota, 40 mL de tolueno e 80 mL de isopropanol foram adicionados a 1,34 g (1,86 mmol) de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ sob N_2 , o que resultou na solubilização total do precursor. Em um outro balão de fundo redondo, introduziu-se 40 mL de água deionizada e 0,28 mL de HNO_3 65%; este sistema foi aquecido a 60°C com agitação. A solução do complexo de titânio e ferro foi então adicionada à solução ácida e a mistura resultante foi aquecida sob refluxo a 60°C por 50 h, ao ar. Este procedimento levou à formação de duas fases no meio reacional, sendo a inferior de cor laranja e aspecto

leitoso (sol) e a superior uma suspensão laranja. O sol foi secado a 55°C em estufa, gerando um sólido marrom (**AA55**). Alíquotas deste sólido foram submetidas a tratamento térmico a 300 (**AA300**), 500 (**AA500**), 700 (**AA700**) e 1000°C (**AA1000**). O tempo de aquecimento em cada temperatura foi de 2 h. As letras “A” no código de identificação dos produtos indicam que tanto o processamento sol-gel quanto o tratamento térmico foram conduzidos “ao ar”; os números correspondem às temperaturas do tratamento térmico.



ESQUEMA 2. Fluxograma do processamento sol-gel do complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ através do método 1.

3.1.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de dar início à discussão dos resultados obtidos, é importante ressaltar que o TiO_2 possui diversos polimorfos: anatase (tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$), rutila (tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$), bruquita (ortorrômbico, grupo espacial $Pcab$) e fases de alta pressão, que apresentam altas densidades: $\text{TiO}_2\text{-II}$ (*columbite* $\alpha\text{-PbO}_2$, ortorrômbico, grupo espacial $Pbcn$), $\text{TiO}_2\text{(B)}$ (*badelleita* $\alpha\text{-ZrO}_2$, monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$) e $\text{TiO}_2\text{(OII)}$ (*cotunnite*, ortorrômbico, PbCl_2 , grupo espacial Pnma).^{77,78} O TiO_2 na fase *cotunnite*, descoberto recentemente, é o material policristalino mais duro que existe.⁷⁹ Contudo, as condições de síntese destas fases de alta pressão não são facilmente acessíveis: o TiO_2 (*cotunnite*), por exemplo, é obtido a pressões entre 60-65 GPa e a temperaturas de 1327 a 1527°C.⁷⁹

A síntese de TiO_2 à pressão atmosférica geralmente leva à obtenção apenas de anatase, rutila e/ou bruquita.⁸⁰ Estes três polimorfos são constituídos por octaedros de TiO_6 que diferem no seu grau de distorção e na maneira pela qual estão ligados entre si. A Figura 6 mostra os retículos da rutila, bruquita e anatase.⁸¹

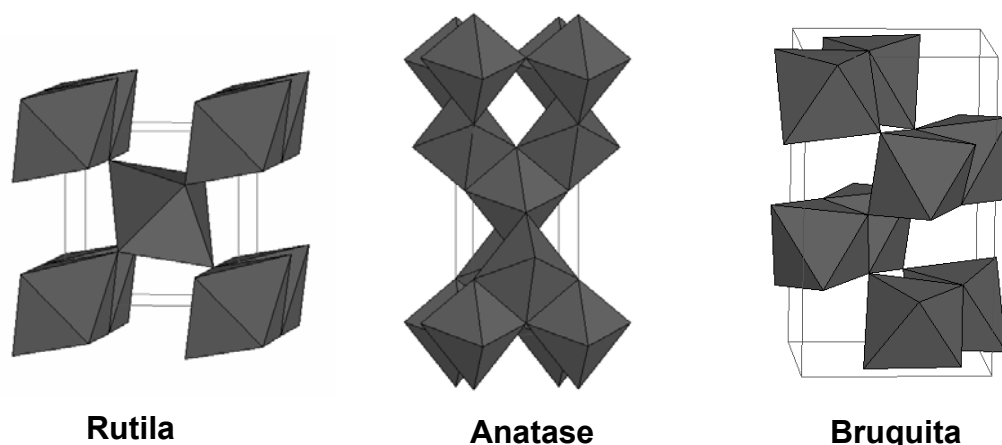


FIGURA 6. Retículos cristalinos dos três polimorfos mais comuns do TiO_2 .⁸¹

A anatase e a rutila são facilmente sintetizadas em laboratório, enquanto a bruquita é de obtenção mais difícil, embora esteja freqüentemente presente, em quantidades pequenas, nos produtos. Esses três polimorfos existem na natureza. A anatase e a bruquita são fases metaestáveis do TiO_2 e são formadas em temperaturas baixas, enquanto a rutila é a fase mais estável em temperaturas mais altas.⁸⁰ A transição de fases da anatase ou bruquita para rutila ocorre entre 400-1100°C e é irreversível (Figura 7).⁸¹

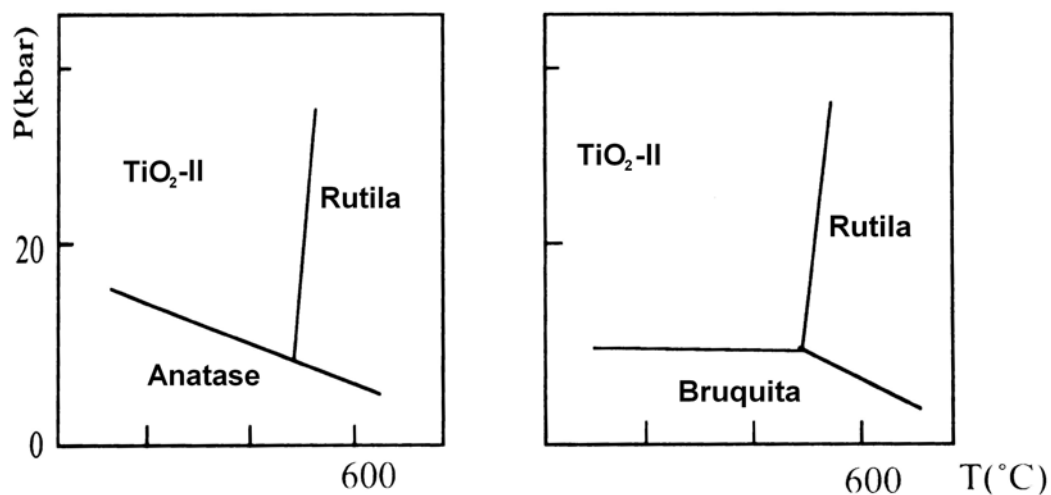


FIGURA 7. Diagrama de fases do TiO_2 .⁸¹

O espectro de IV-TF do produto **AA55** (Figura 8) apresenta bandas largas, características dos estiramentos $\nu(\text{M-O})$, na região de 430 a 600 cm^{-1} .⁸² As bandas largas entre 3200 e 3400 cm^{-1} , por sua vez, devem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação O-H dos grupos hidroxila na superfície das partículas e da água remanescente nos sólidos, enquanto o sinal em 1618-1622 cm^{-1} é atribuído às vibrações de deformação angular das ligações O-H nas moléculas de água de cristalização e adsorvidas no material.⁸³ As bandas em 1020, 1093 e 1261 cm^{-1} podem

ser atribuídas à presença de solvente (tolueno) residual e/ou a grupos alcóxido na superfície das partículas, resultantes de hidrólise/policondensação incompletas. Nos espectros de IV-TF de **AA55-1000** (Figura 9), há uma mudança significativa no perfil das bandas entre 1100 e 400 cm^{-1} , indicando que o tratamento térmico levou a uma variação relevante na natureza dessas amostras.

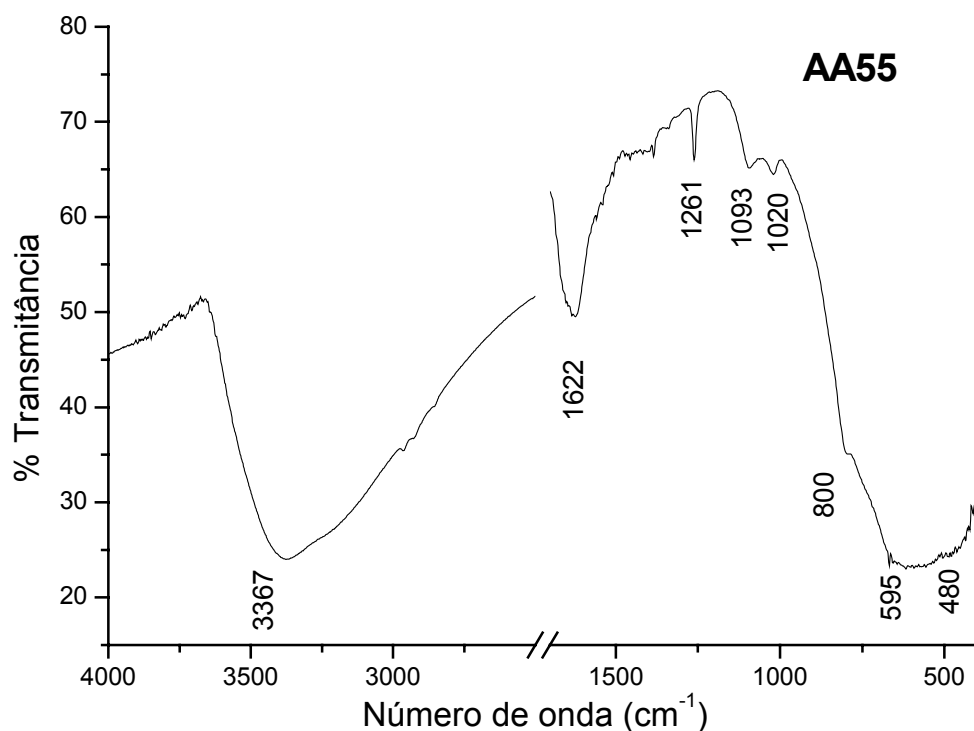


FIGURA 8. Espectros IV-TF registrados em pastilha de KBr para os sólidos **AA55**.

Os resultados das análises por DRX de pó (Figura 10) sugerem a formação de TiO_2 na fase cristalográfica anatase a 55°C. Este comportamento se mantém na alíquota tratada a 300°C (**AA300**). Em **AA500** podemos observar o início da cristalização do óxido de ferro na forma de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), indicando que este se apresentava amorfo nas temperaturas inferiores. Os tamanhos de partícula estimados

pela lei de Scherrer variam de 3,6 a 5,8 nm nas amostras **AA55-AA500**, respectivamente.

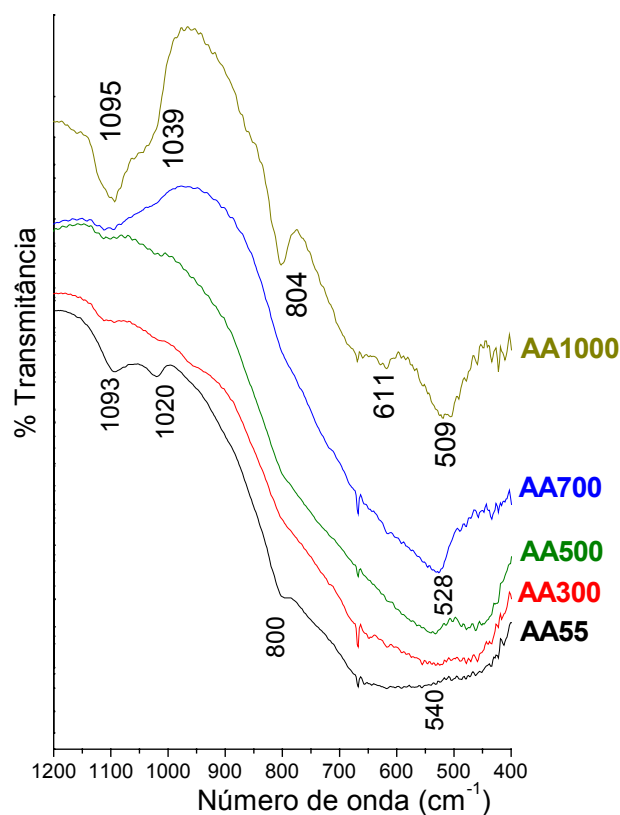


FIGURA 9. Espectros IV-TF registrados em pastilha de KBr para os sólidos **AA55-1000**.

Em **AA700** observa-se o resultado de uma conversão de fase do TiO_2 , de anatase para rutila, e o início do aparecimento de uma nova espécie no meio reacional, a fase pseudobruquita (Fe_2TiO_5), resultante de uma reação entre a rutila e a hematita. No sólido obtido a 1000°C (**AA1000**), há o desaparecimento dos sinais referentes à hematita, devido ao seu consumo completo na reação com a rutila, gerando apenas rutila e pseudobruquita.

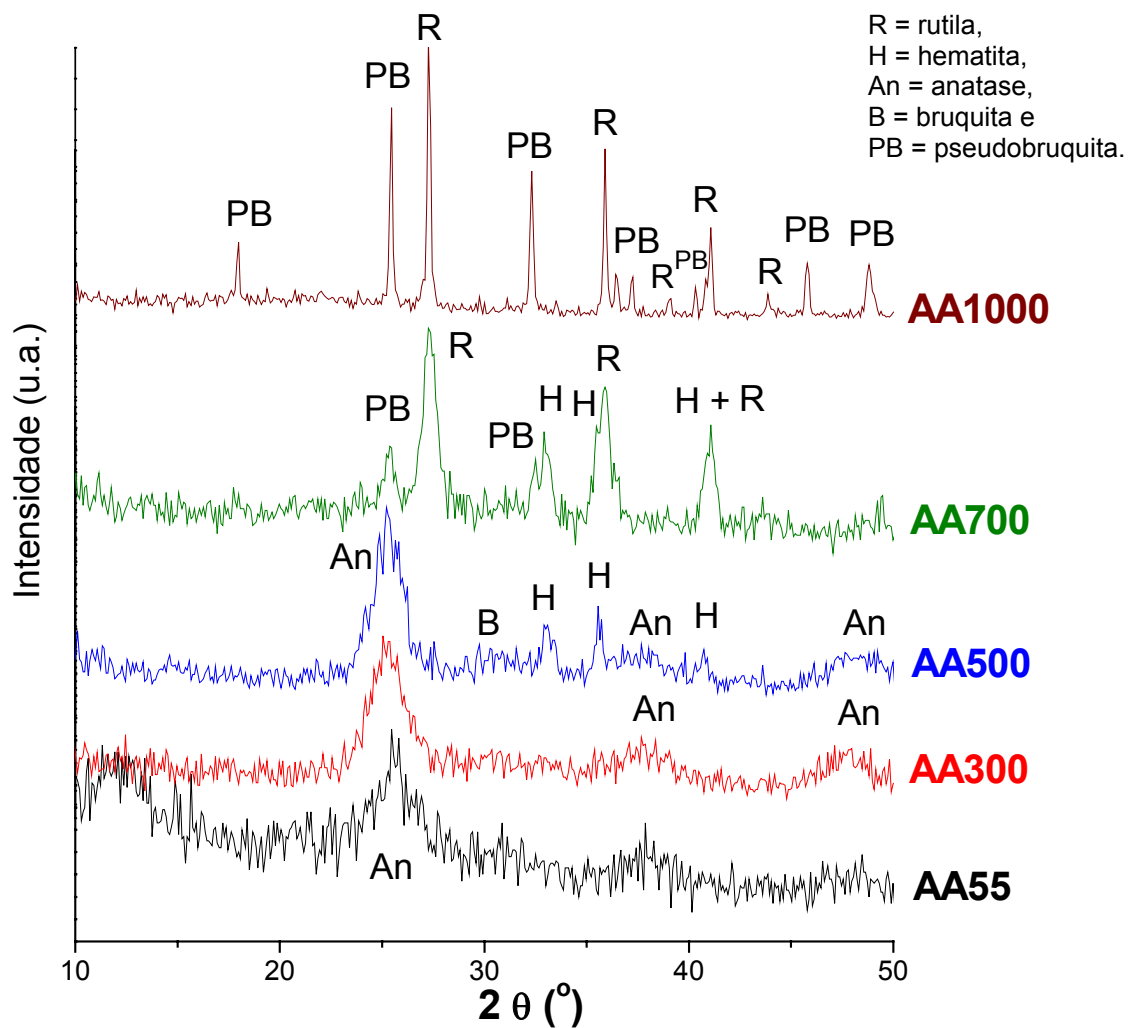


FIGURA 10. Difratomogramas de raios-X registrados para **AA55-1000**.

Os resultados da análise das mesmas amostras por espectroscopia Raman (Figura 11) estão perfeitamente de acordo com os resultados de DRX. Em **AA55-300** há apenas as bandas características de anatase e bruquita. Como não foi possível detectar nenhum pico de difração atribuído à bruquita nestas temperaturas (Figura 10), isto indica que esta fase foi obtida em quantidades-traço. Em **AA500** temos a presença de bandas adicionais atribuídas à hematita. Esses sinais também são detectados em **AA700**, juntamente com bandas atribuídas à pseudobruquita e rutila. Nesta

temperatura, as bandas da anatase desaparecem, devido à transição de fase anatase → rutila. Finalmente, em **AA1000** temos apenas sinais característicos da rutila e da pseudobruquita. As atribuições tentativas das bandas foram realizadas com base em dados de literatura (Tabela 5).^{80,84-86}

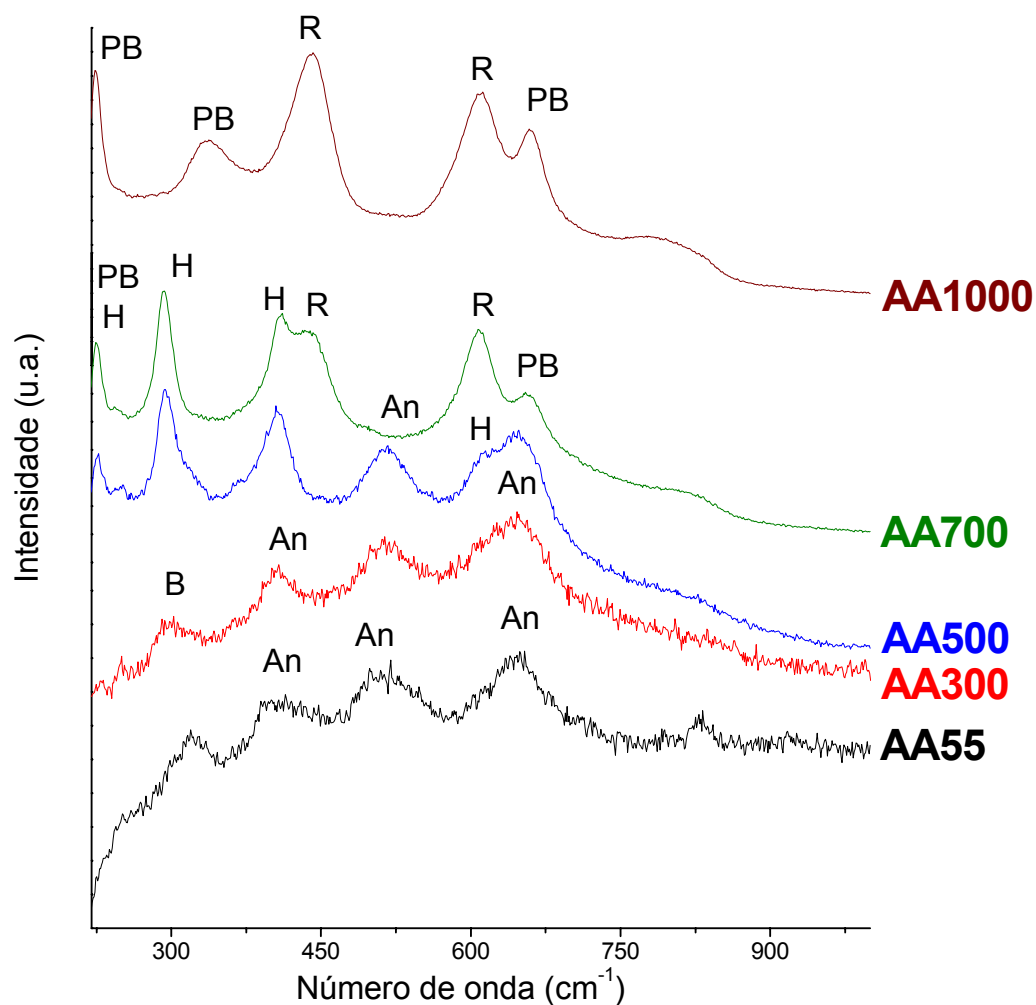


FIGURA 11. Espectros Raman registrados para AA55-1000

TABELA 5. Números de onda e atribuições tentativas das vibrações observadas no espectro Raman das amostras **AA55-AA1000**

$\lambda^{-1} (\text{cm}^{-1})/\text{AA55-AA1000}$	$\lambda^{-1} (\text{cm}^{-1})/\text{literatura}^{80,84-86}$	Atribuição tentativa
254, 322	246, 321	TiO ₂ – Bruquita
406, 516, 646	399, 513-519, 639	TiO ₂ – Anatase
438, 609	443, 609	TiO ₂ – Rutila
223, 244, 292, 410, 614	226, 245, 293, 413, 613	Fe ₂ O ₃ – Hematita
223, 337, 659	230, 340, 660	Fe ₂ TiO ₅ – Pseudobruquita

Os espectros de RPE registrados para **AA55-500** (Figura 12) apresentam bandas localizadas nas regiões de $g = 2,0$ e $g = 4,3$, que podem ser atribuídas a sítios de Fe^{III} em ambientes cúbico e rômbico distorcido, respectivamente, este último na superfície das partículas.⁸⁷

Em **AA700** e **AA1000** são registradas ressonâncias com $g \cong 8,1$; 5,6; 4,3; 3,4; 2,8 e 2,0, associadas a centros de Fe^{III} incorporados na estrutura da rutila (TiO₂), substituindo centros de Ti^{IV} .⁸⁸ Este comportamento pode ser explicado pela migração dos íons ferro para dentro do retículo da rutila, que possui “canais abertos” ao longo do eixo cristalográfico c (Figura 13). Esta característica torna a rede cristalina da rutila permeável à difusão do ferro(III), levando à formação da fase pseudobruquita. Estes resultados estão de acordo com os dados de espectroscopia Raman e de DRX de pó.

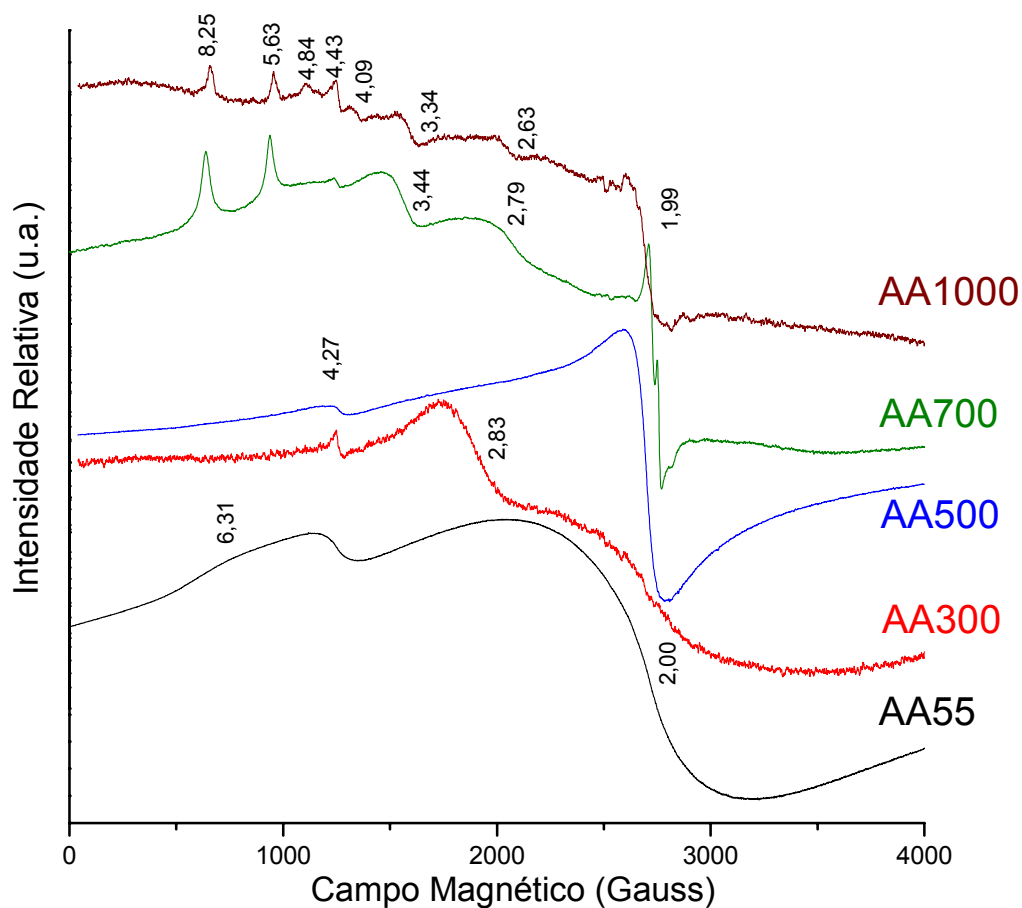


FIGURA 12. Espectros RPE (banda X) registrados para **AA55-1000** a -196°C .

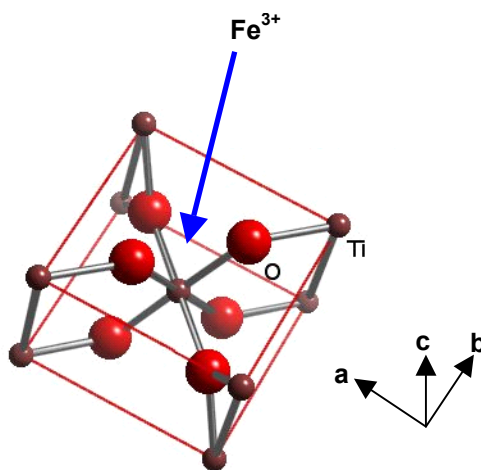


FIGURA 13. Representação da difusão dos íons ferro ao longo do retículo da rutila, através do eixo c .

O produto **AA55** também foi submetido a análise por termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (Figura 14). As curvas de análise térmica (TG/DSC) apresentam cinco eventos de perda de massa abaixo de 500°C , associados a perdas de água adsorvida, água ocluída e água fortemente ligada aos grupos hidroxila de superfície, bem como a reações de sinérese. Como o produto **AA55** consiste de uma mistura de TiO_2 (anatase) e um óxido de ferro amorfo, espera-se que estes processos ocorram de forma distinta nos dois óxidos, devido às diferentes interações da água com os materiais. Como consequência, observamos no perfil calorimétrico dessa região a presença de vários picos endotérmicos. Já na região acima de 500°C , temos eventos termodinâmicos discretos que não são acompanhados por perda de massa. Isto corresponde provavelmente a mudanças de fase e reações entre os óxidos presentes.

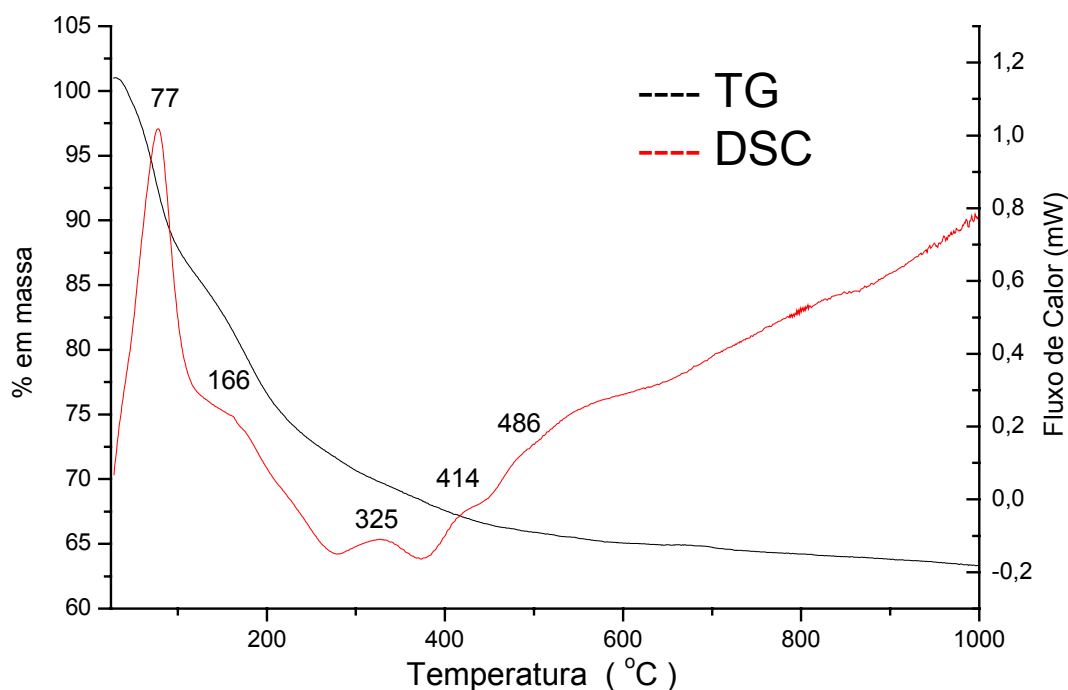


FIGURA 14. Curva de análise térmica registrada para **AA55**.

Os resultados das análises de **AA55** e **AA300** por espectroscopia Mössbauer (Tabela 6 e figura 15) são coerentes com a presença de Fe_2O_3 amorfo nas amostras.^{89,90} Os valores dos parâmetros de Mössbauer (deslocamento isomérico, **d.i.**, e desdobramento de quadrupolo, **d.q.**), apresentados na Tabela 6, são muito sensíveis à temperatura da medida e ao tamanho das partículas. Para os dois produtos, o espectro à temperatura ambiente consiste num dubleto. Já o espectro de **AA55** a 77 K apresenta um sexteto juntamente com o dubleto principal, enquanto **AA300** apresenta apenas o dubleto. Isto sugere que amostra **AA55** é constituída de partículas muito pequenas de óxido de ferro amorfo contendo grupamentos hidroxila ligados à sua superfície. Como em grãos muito pequenos a proporção entre os átomos na superfície e no interior da partícula é alta, a presença dos grupos hidroxila de superfície geram um comportamento semelhante ao do oxo-hidróxido de ferro nanocristalino, o que causa o aparecimento do sexteto a 77 K.⁹¹⁻⁹⁴ Portanto, a 300°C, como os grupamentos hidroxila de superfície foram removidos, o espectro de **AA300** contém apenas o dubleto principal, mesmo a 77 K. Para **AA500**, o espectro à temperatura ambiente contém um dubleto com parâmetros de d.i. e d.q. compatíveis com a presença de nanopartículas superparamagnéticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, enquanto um espectro de seis linhas é obtido a 77 K. Este comportamento é observado em partículas de hematita com diâmetro médio inferior a 100 Å e pode dever-se à transição de um comportamento superparamagnético para ferromagnético à medida que a temperatura é abaixada e o tamanho de partícula é aumentado.⁹⁵ Para **AA700**, o espectro à temperatura ambiente contém tanto o dubleto quanto o sexteto, sendo que o dubleto é muito mais intenso que o sexteto. Isto pode ser explicado pelo maior tamanho de partícula em **AA700**, que acentua o comportamento

ferromagnético na amostra e leva ao aparecimento do sexteto. Abaixando-se a temperatura, a resposta ferromagnética aumenta e o sexteto torna-se mais intenso que o sinal equivalente observado à temperatura ambiente. Finalmente, para **AA1000**, ambos os espectros apresentam apenas um dubleto com valores de d.i. e d.q. que podem ser atribuídos à pseudobruquita (Fe_2TiO_5).⁹⁶

TABELA 6. Parâmetros de Mössbauer para **AA55-1000**. Os valores de d.i. e d.q. estão expressos em $mm \cdot s^{-1}$. Os números entre parênteses correspondem aos erros experimentais no último algarismo significativo de cada valor medido.

Produtos/Parâmetros Mössbauer	77 K		298 K	
	d.i.	d.q.	d.i.	d.q.
AA55	0,52(2)	0,70(2)	0,39(1)	0,69(2)
AA300	0,51(2)	0,81(2)	0,41(1)	0,71(2)
AA500	0,53(2)	0,87(3)	0,38(2)	0,76(2)
AA700	0,53(2)	0,69(2)	0,38(1)	0,62(1)
AA1000	0,53(1)	0,75(1)	0,38(2)	0,73(2)

Os resultados das análises difratométricas, espectroscópicas e térmicas apresentados até este ponto evidenciam a obtenção de uma mistura de óxidos de Fe e Ti nos sólidos analisados, sendo que o material obtido a 1000°C contém TiO_2 (rutila) e pseudobruquita. Para estudar o efeito das condições experimentais sobre a composição dos produtos dessas reações, decidimos modificar as condições do processamento sol-gel e do tratamento térmico variando a atmosfera e o solvente de síntese, o catalisador e a forma de adição da solução aquosa. Os resultados serão descritos na seção 3.2. (a seguir) e no capítulo 6 desta dissertação.

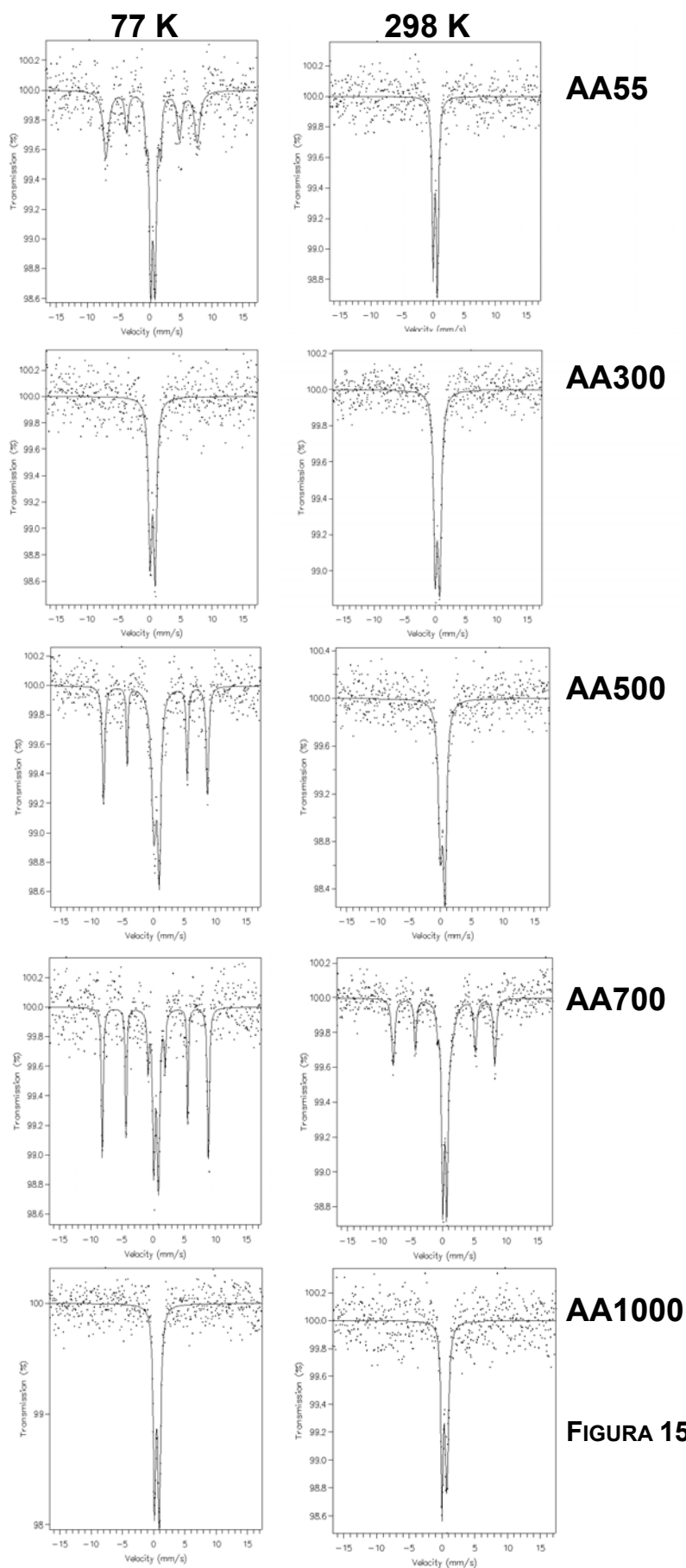
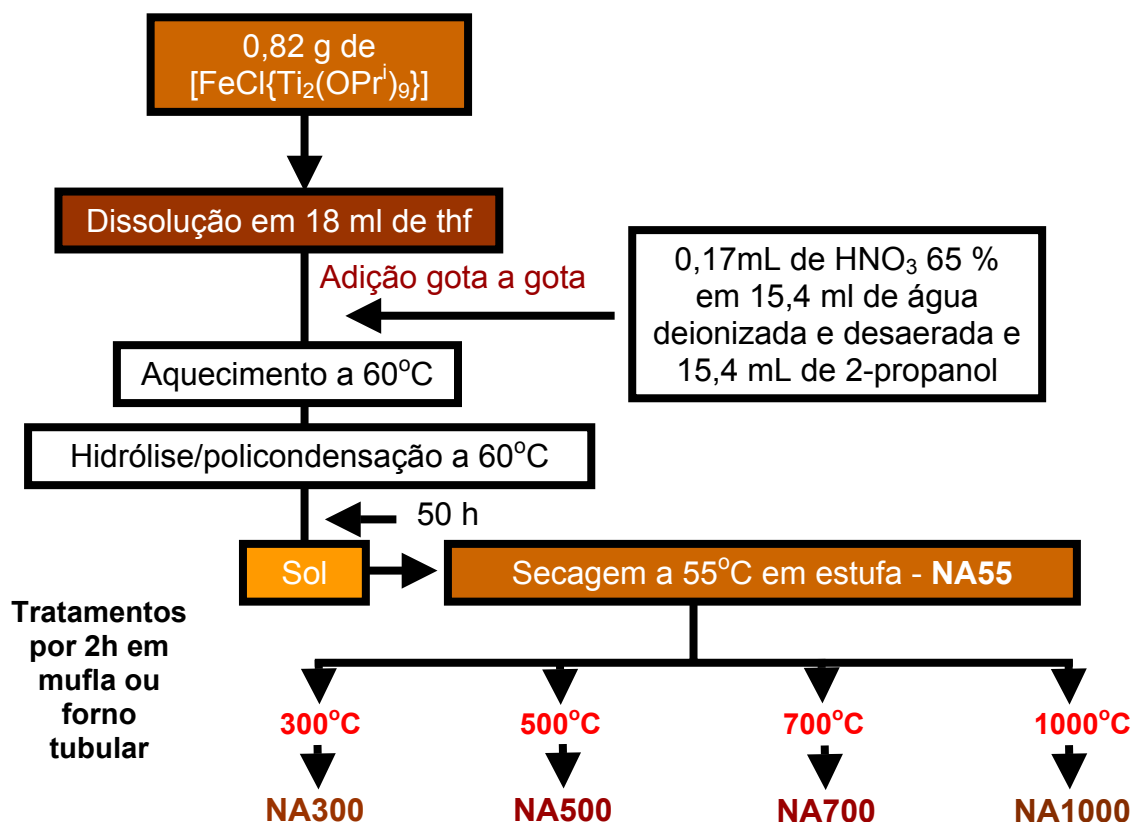


FIGURA 15. Espectros Mössbauer registrados para **AA55-1000**.

3.2. MÉTODO 2 - HIDRÓLISE DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ SOB N_2 E TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADO AO AR

3.2.1. METODOLOGIA

Uma solução contendo 15,4 mL de isopropanol e 0,17 mL de HNO_3 65% em 15,4 mL de água deionizada foi transferida para um funil de separação com equalizador de pressão, onde foi purgada e desaerada. Depois disso, a mistura foi cuidadosamente adicionada a uma solução contendo 0,82 g do precursor (1,14 mmol) em thf, gerando uma suspensão marrom escura. O meio reacional foi aquecido a 60°C por 50 h sob atmosfera inerte e, com o passar do tempo, a suspensão foi clareando até apresentar uma coloração branca leitosa. O sol resultante foi secado a 55°C ao ar, gerando um sólido marrom (**NA55**). Alíquotas de **NA55** foram submetidas a tratamento térmico por 2h a 300 (**NA300**), 500 (**NA500**), 700 (**NA700**) e 1000°C (**NA1000**). A letra **N** no código dos produtos denota hidrólise “sob N_2 ”; a segunda letra (**A**) indica tratamento térmico “ao ar” e os números correspondem às temperaturas do tratamento térmico.



ESQUEMA 3. Fluxograma do processamento sol-gel do complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ através do método 2.

3.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises dos sólidos **NA55** a **NA1000** por difratometria de raios-X de pó (Figura 16), espectroscopia Mössbauer (Tabela 7 e Figura 17), espectroscopia Raman (Figura 18) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE, Figura 19) são muito similares aos obtidos para **AA55-1000**.

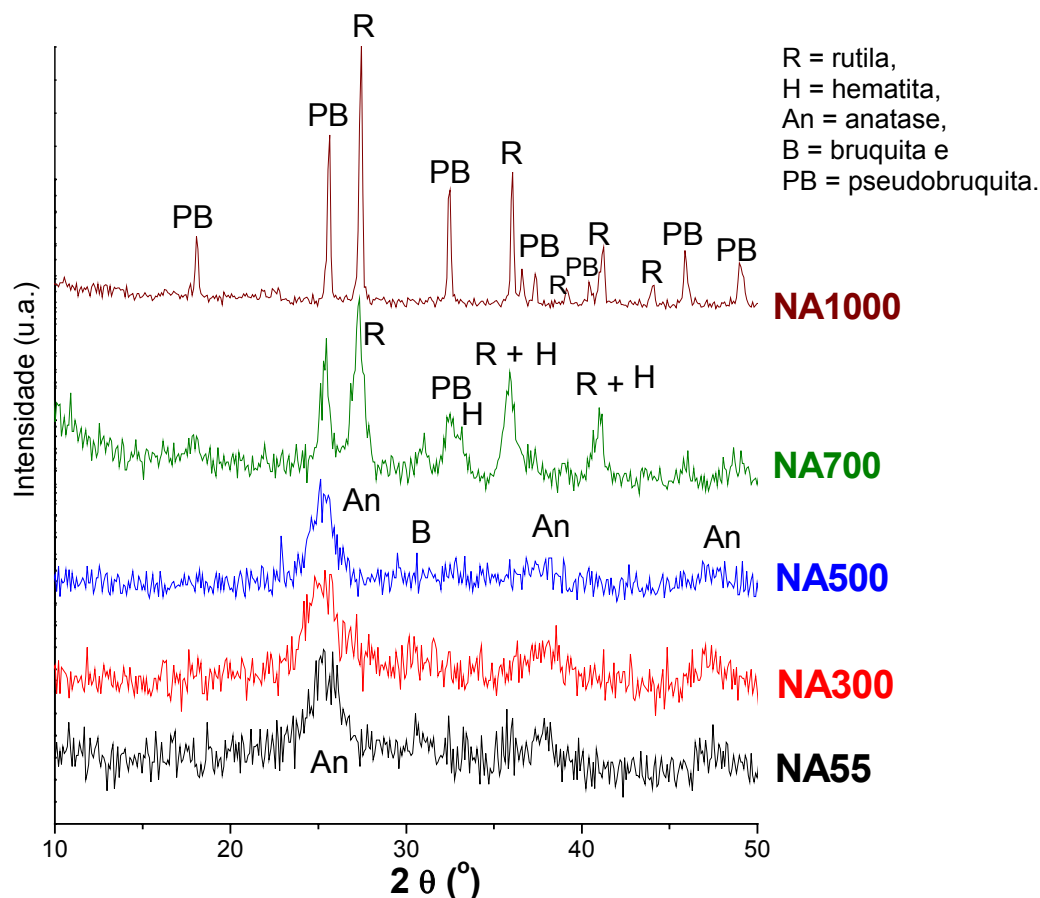


FIGURA 16. Difrátogramas de raios-X registrados para NA55-1000.

TABELA 7. Parâmetros Mössbauer obtidos para N55-1000. Os valores de d.i. e d.q. estão expressos em mms^{-1} . Os valores entre parênteses correspondem aos erros experimentais nas determinações.

Produtos / Parâmetros de Mössbauer	77 K		298 K	
	d.i.	d.q.	d.i.	d.q.
NA55	0,48(2)	0,73(8)	0,35(1)	0,68(1)
NA300	0,47(2)	0,85(2)	0,34(1)	0,85(2)
NA500	0,45(1)	0,88(1)	0,34(1)	0,80(1)
NA700	0,49(1)	0,70(2)	0,36(1)	0,66(1)
NA1000	0,47(1)	0,74(1)	0,38(1)	0,74(1)

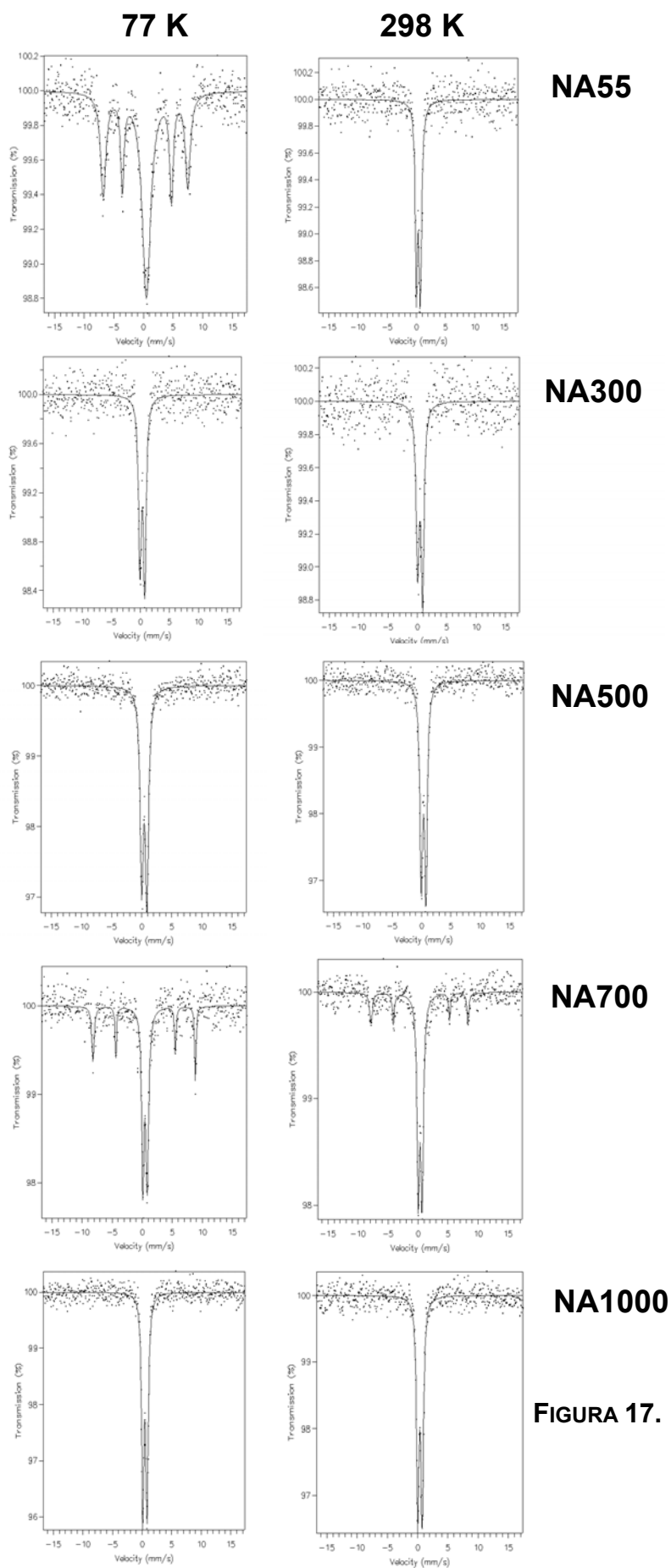


FIGURA 17. Espectros Mössbauer registrados para **NA55-1000**.

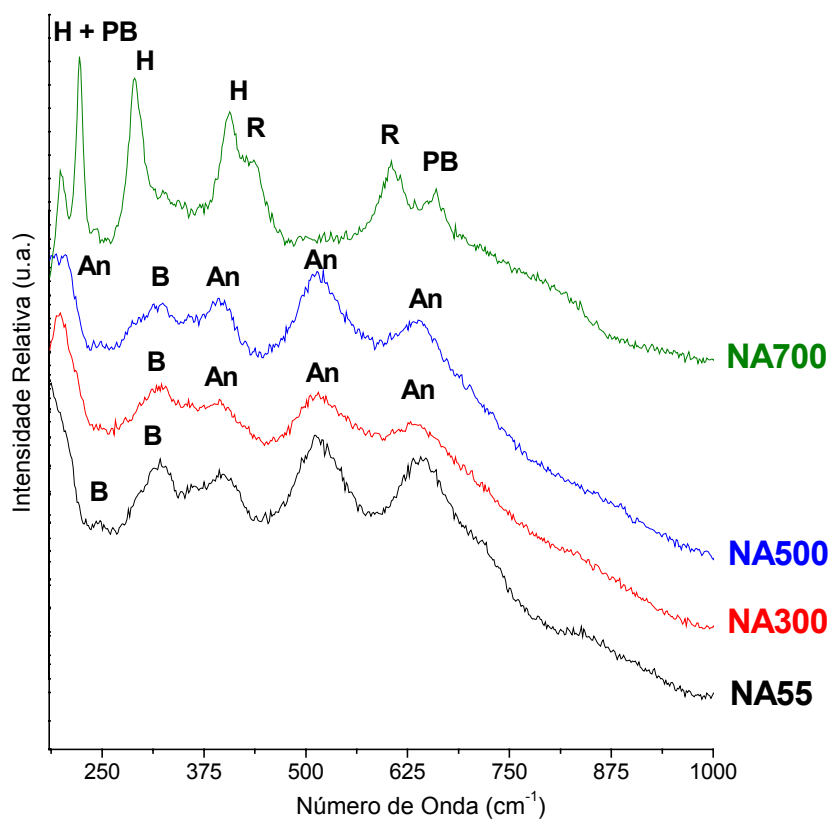
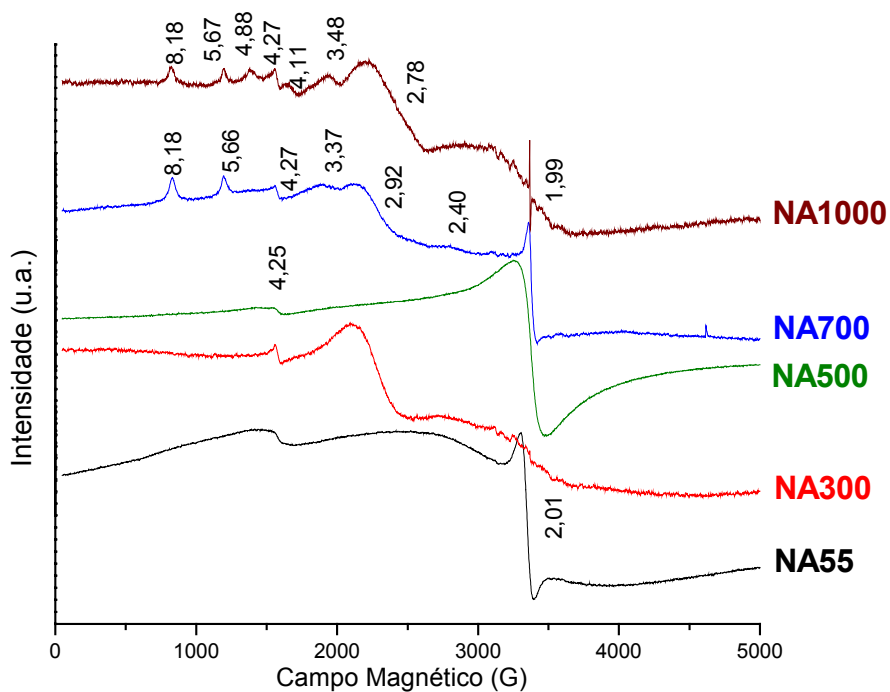
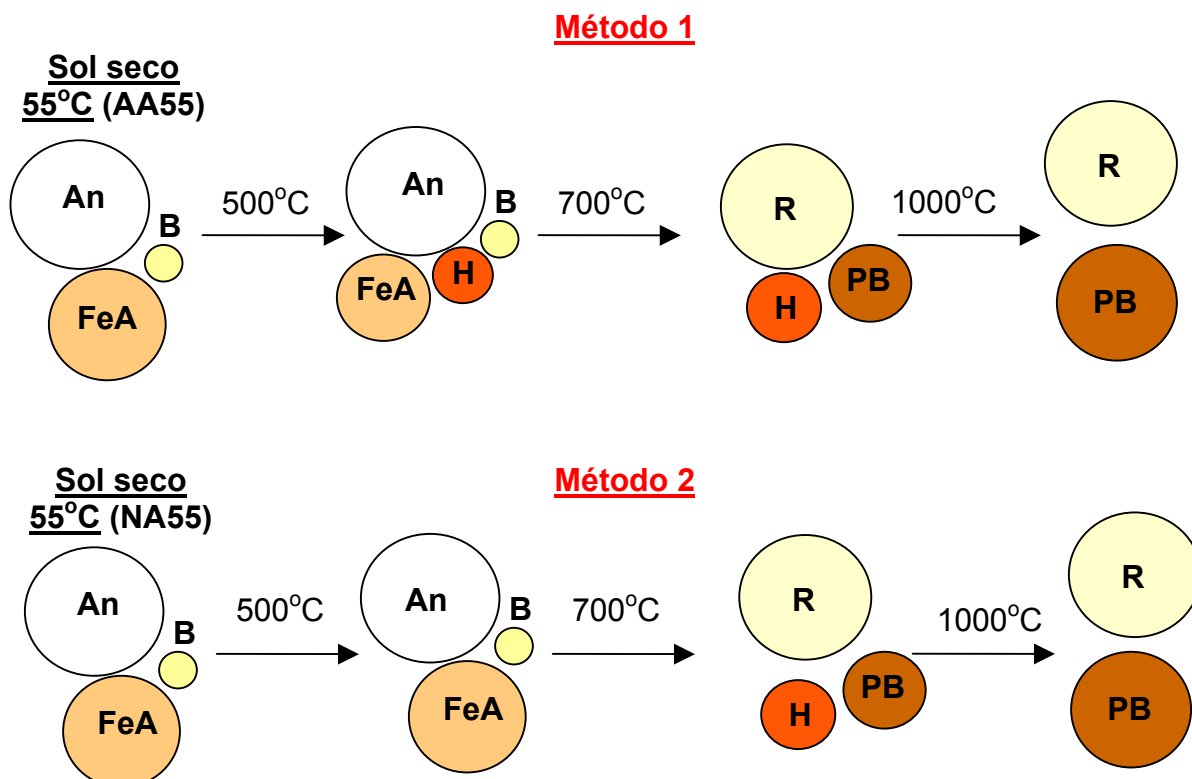


FIGURA 18. Espectros Raman registrados para NA55-1000


 FIGURA 19. Espectros RPE (banda X) registrados a -196°C para AA55-1000.

Pequenas diferenças podem ser observadas nos espectros Mössbauer dos produtos **NA55-1000** em relação a **AA55-1000** (Figura 17 e Tabela 7). Podemos observar que o óxido de ferro permanece amorfo em **NA500**, como sugerido pela DRX de pó (Figura 16), devido à presença de apenas um dubleto no espectro de Mössbauer correspondente. A presença de um sexteto sobreposto ao dubleto principal (comportamento característico da hematita) só é percebida em **NA700**. Isso evidencia que, em **AA55-1000**, o óxido de ferro está cristalizando numa temperatura mais baixa.

A obtenção dos mesmos produtos nos diferentes procedimentos (Esquema 4) sugere que, neste sistema, a composição do precursor (e não as condições experimentais) seja o fator determinante da natureza dos óxidos. No caso específico do precursor empregado, $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, a proporção estequiométrica dos elementos metálicos (2Ti : 1Fe) é diferente da encontrada nos óxidos mistos de ferro(II), ferro(III) e titânio(IV) mais comuns, a ilmenita (FeTiO_3) e a pseudobruquita (Fe_2TiO_5). Assim, os resultados obtidos nas duas rotas são coerentes, pois o excesso de titânio(IV) no precursor deu origem ao TiO_2 obtido juntamente com o óxido misto Fe_2TiO_5 . Além disso, nas duas rotas houve contato dos reagentes ou dos produtos com o ar (no método 2, durante a secagem do sol), o que favoreceu a obtenção de ferro(III) e da pseudobruquita. Em vista disso, decidimos utilizar condições de atmosfera inerte nas sínteses subseqüentes, tentando minimizar a ocorrência de reações de oxidação nos sólidos. Os resultados serão apresentados e discutidos no Capítulo 5.



ESQUEMA 4. Representação das transformações observadas nos sólidos provenientes dos métodos 1 e 2. An indica anatase, B bruquita, R rutila, PB pseudobruquita, H hematita e FeA óxido de ferro amorfo. Os tamanhos dos círculos representam, qualitativamente, as variações nas proporções dos óxidos no decorrer do tratamento térmico.

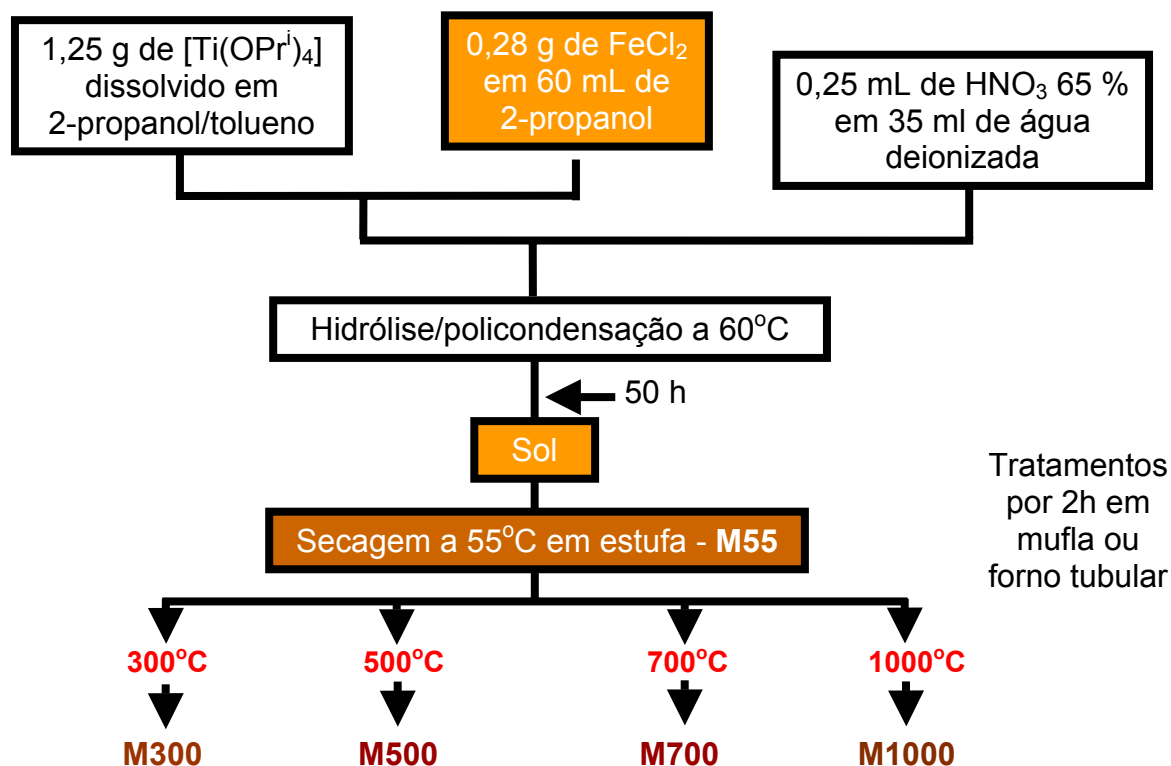
CAPÍTULO 4 - PROCESSAMENTO SOL-GEL DE UMA MISTURA DE PRECURSORES UNIMETÁLICOS, [Ti(OPrⁱ)₄] e FeCl₂

Para avaliar o efeito da natureza do precursor sobre as características dos óxidos finais, decidimos realizar o processamento sol-gel de uma mistura de precursores unimetálicos, [Ti(OPrⁱ)₄] e FeCl₂, empregando-os na mesma relação estequiométrica em que os dois metais estão presentes no precursor de fonte única. Para isso, utilizamos condições similares às dos métodos **1** e **2** (que empregam o SSP), ou seja, HNO₃ como catalisador nas reações de hidrólise/policondensação e tratamento térmico conduzido ao ar, de acordo com a descrição no Capítulo 3.

4.1. METODOLOGIA

Uma solução contendo 35 mL de tolueno, 10 mL de isopropanol e 1,25 g (4,42 mmol) de [Ti(OPrⁱ)₄] foi adicionada a uma outra solução, previamente preparada, de 0,28 g (2,21 mmol) de FeCl₂ em 60 mL de isopropanol. Esta etapa do procedimento foi conduzida sob N₂. A mistura dos precursores homometálicos foi então adicionada rapidamente a um balão contendo 35 mL de água deionizada e 0,25 mL de HNO₃ 65% e foi aquecida sob refluxo a 60°C por 50 h, ao ar. Este procedimento levou à formação de duas fases no meio reacional, sendo a inferior de cor laranja e aspecto leitoso (sol) e a superior uma suspensão laranja. O sol foi secado a 55°C em estufa, gerando um sólido marrom (**M55**). Alíquotas diferentes deste sólido foram submetidas a tratamento térmico a 300 (**M300**), 500 (**M500**), 700 (**M700**) e 1000°C (**M1000**). O tempo de

aquecimento em cada temperatura foi de 2 h. A letra **M** nos códigos dos produtos denota “mistura de precursores” e os números correspondem às temperaturas do tratamento térmico.



ESQUEMA 5. Fluxograma do processamento sol-gel da mistura $[\text{Ti}(\text{OPr})_4]$ e FeCl_2 (2:1).

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises dos produtos **M55-1000** por DRX e espectroscopia Raman (Figuras 20 e 21, respectivamente) apresentaram resultados muito similares aos obtidos a partir do SSP: há uma mistura de anatase e óxido de ferro amorfo até 500°C (**M55-500**), sendo que, nesta última temperatura, bandas da hematita foram observadas no

espectro Raman. A partir de 700°C (**M700-1000**), constata-se apenas a presença de rutila e pseudobruquita. Nesta temperatura, podemos observar que os picos 100 % atribuídos à pseudobruquita e à rutila possuem a mesma intensidade, revelando uma maior concentração de pseudobruquita a 700°C do que a produzida, à mesma temperatura, pelos métodos 1 e 2 (Figuras 10 e 16, respectivamente). Os difratogramas apresentam também alguns picos de difração referentes ao alumínio do porta-amostras, que surgem em função da pequena quantidade de sólido analisado.

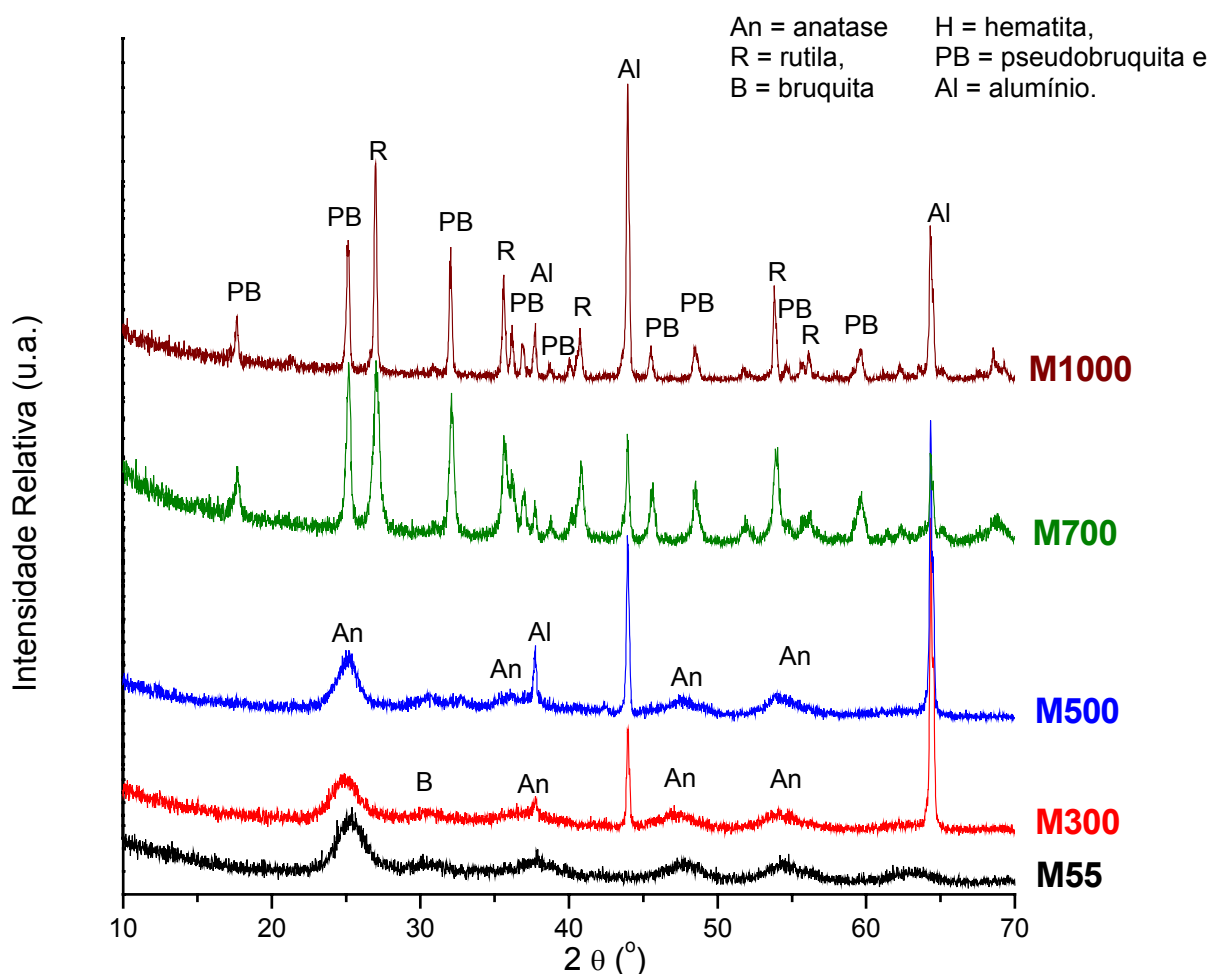


FIGURA 20. Difratogramas de raios-X de pó registrados para **M55-1000**.

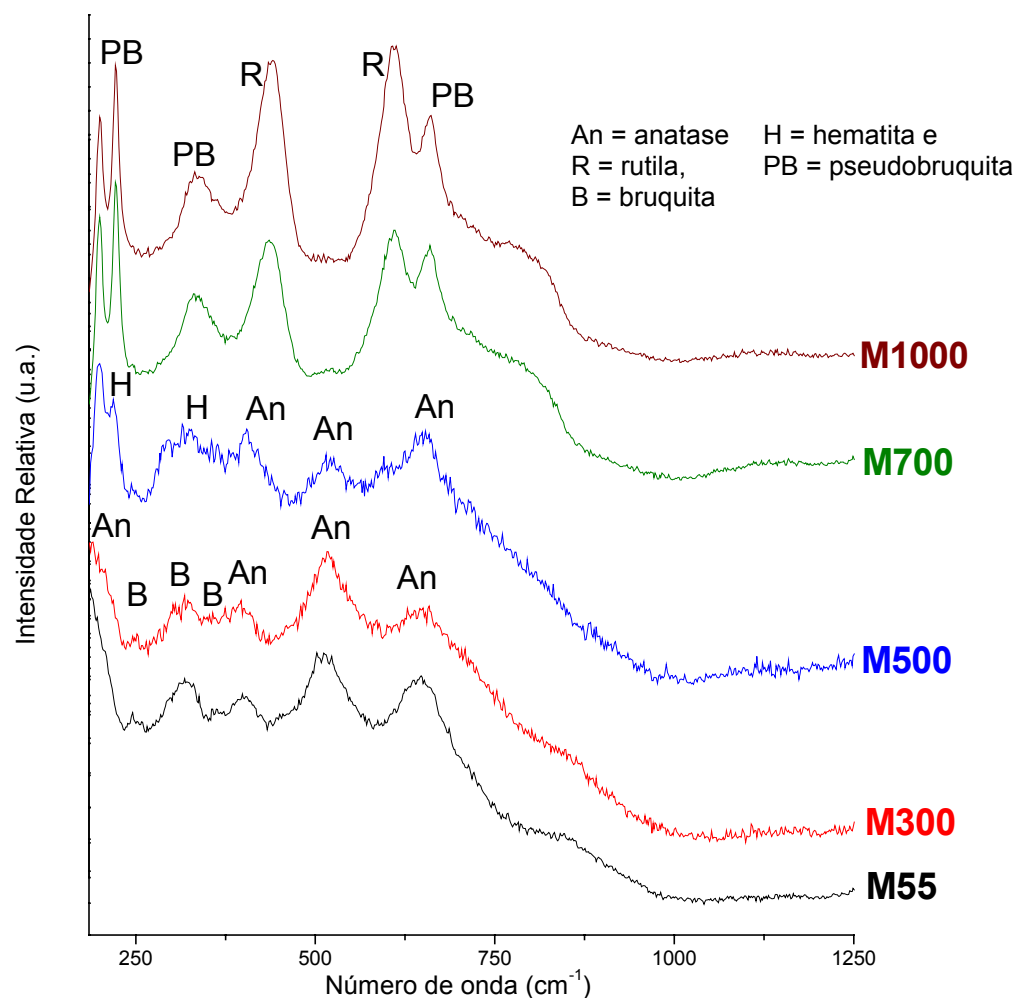


FIGURA 21. Espectros Raman registrados para **M55-1000**.

O perfil termogravimétrico do produto **M55** (Figura 22), os espectros de RPE (Figura 23) e os espectros Mössbauer das amostras **M55-1000** (Figura 24 e Tabela 8) também apresentaram praticamente os mesmos sinais presentes nos produtos **AA55-1000** e **NA55-1000**, reforçando a similaridade espectroscópica e de comportamento térmico dos produtos.

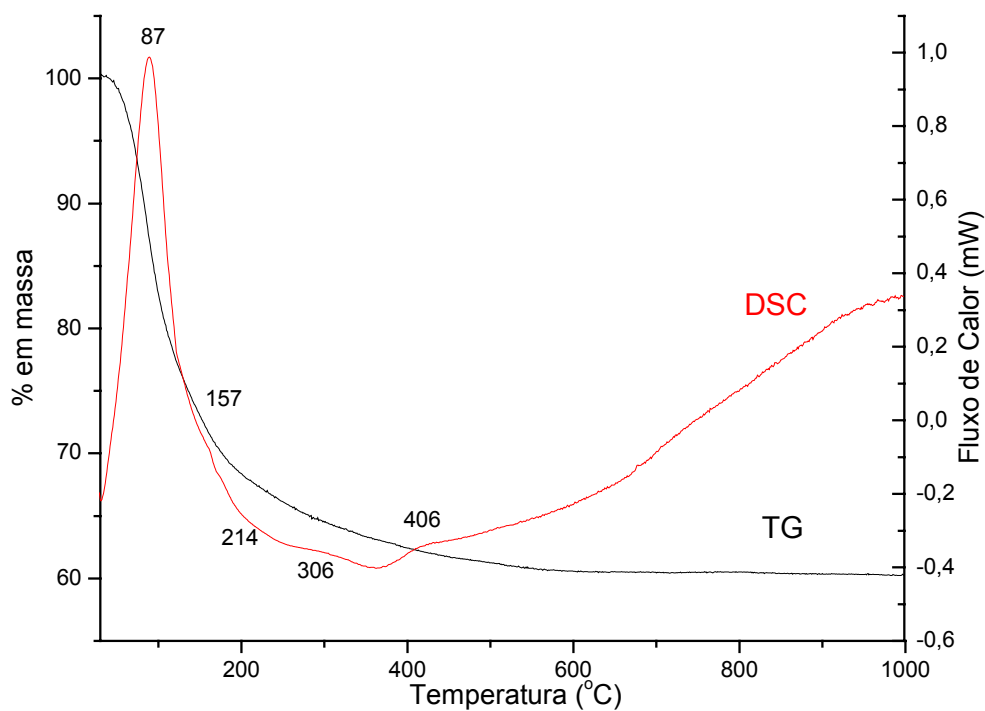


FIGURA 22. Curva de análise térmica registrada para **M55**.

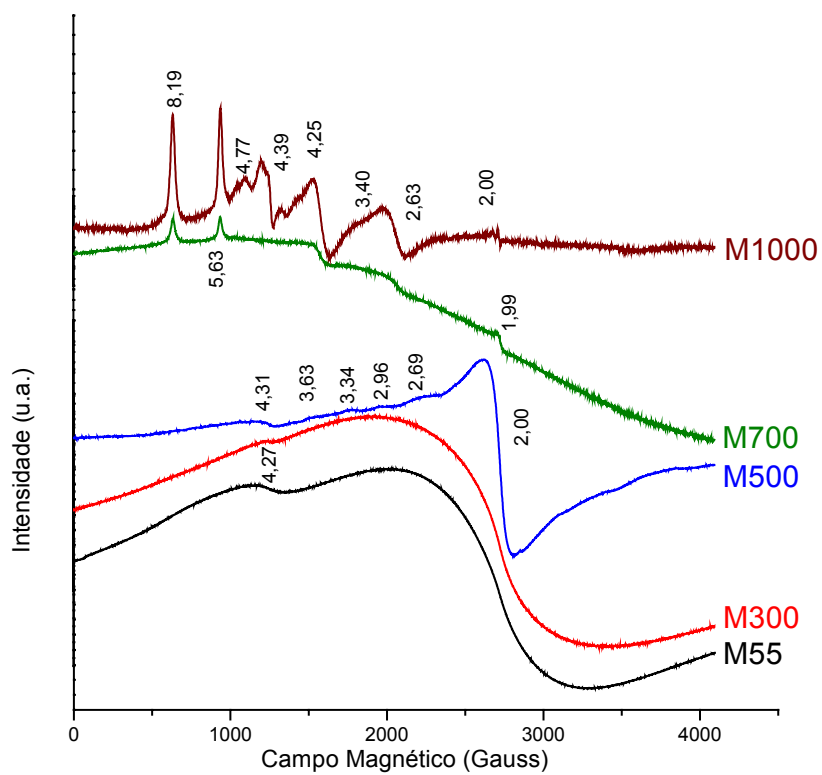


FIGURA 23. Espectros RPE (banda X) registrados a -196°C para **M55-1000**.

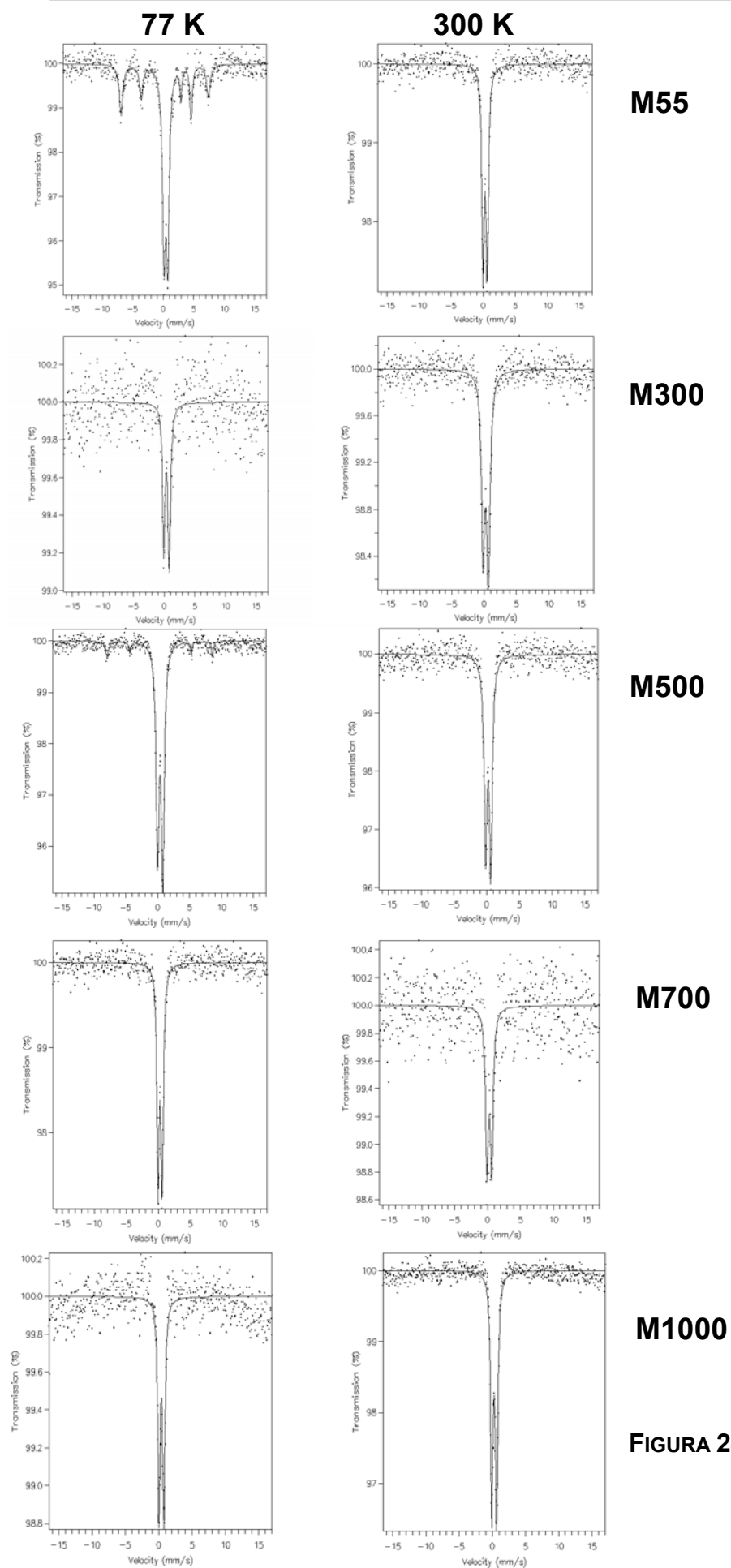


FIGURA 24. Espectros Mössbauer registrados para **M55-1000**.

TABELA 8. Parâmetros Mössbauer obtidos para **M55-1000**. Os valores de d.i. e d.q. estão expressos em mms^{-1} . Os valores entre parênteses correspondem aos erros experimentais nas determinações.

Produtos / Parâmetros Mössbauer	77 K		300 K	
	d.i.	d.q.	d.i.	d.q.
M55	0,44(1)	0,62(1)	0,29(1)	0,65(1)
M300	0,40(2)	0,90(3)	0,27(1)	0,83(1)
M500	0,39(1)	0,84(1)	0,24(1)	0,80(1)
M700	0,44(2)	0,76(3)	0,32(2)	0,74(3)
M1000	0,40(1)	0,76(1)	0,28(1)	0,74(1)

Este conjunto de resultados de análises difratométricas e espectroscópicas indica que a composição estrutural dos materiais produzidos pelo processamento sol-gel da mistura de precursores homometálicos é muito similar à obtida a partir do precursor de fonte única. Nesse contexto, a microscopia eletrônica (associada a análises por EDS) torna-se uma ferramenta importante, pois possibilita a obtenção de informações a respeito da morfologia e composição química do material em nível submicrométrico, informações essas que são inacessíveis através das outras técnicas de caracterização já utilizadas. Por causa disso, com a finalidade de estudar a morfologia e a distribuição elementar nos materiais produzidos pelas diferentes rotas, as amostras obtidas a 55 e 1000°C provenientes do SSP e da mistura de precursores unimetálicos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de dispersão de raios-X (MEV/EDS). Os resultados serão apresentados no Capítulo 5, a seguir.

CAPÍTULO 5 - ANÁLISES DOS PRODUTOS DO PROCESSAMENTO SOL-GEL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E POR ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X (MEV/EDS)

Este capítulo compara a morfologia dos grãos e a distribuição elementar nos sólidos produzidos pelo processamento sol-gel do precursor de fonte única $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (capítulo 3), com os resultados gerados pela mistura de precursores homometálicos, FeCl_2 e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ (capítulo 4). Estas análises foram conduzidas com o objetivo de diferenciar os produtos na escala submicrométrica.

5.1. SÓLIDOS PRODUZIDOS A PARTIR DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ - AA55, AA1000, NA55 E NA1000

5.1.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA

Algumas das micrografias obtidas para **AA55** são apresentadas na Figura 25. Neste produto, é possível observar a formação de grandes aglomerados de partículas com tamanho médio entre 100 e 500 μm . Além disso, duas morfologias distintas foram observadas: enquanto alguns grãos não possuem forma definida (Figura 25b), outros se apresentam como placas mais compactas, planas e porosas (Figuras 25a e d). A Figura 25d mostra uma análise de distância ponto-a-ponto em um dos grãos, que revela um tamanho de 243,5 μm na direção indicada na imagem.

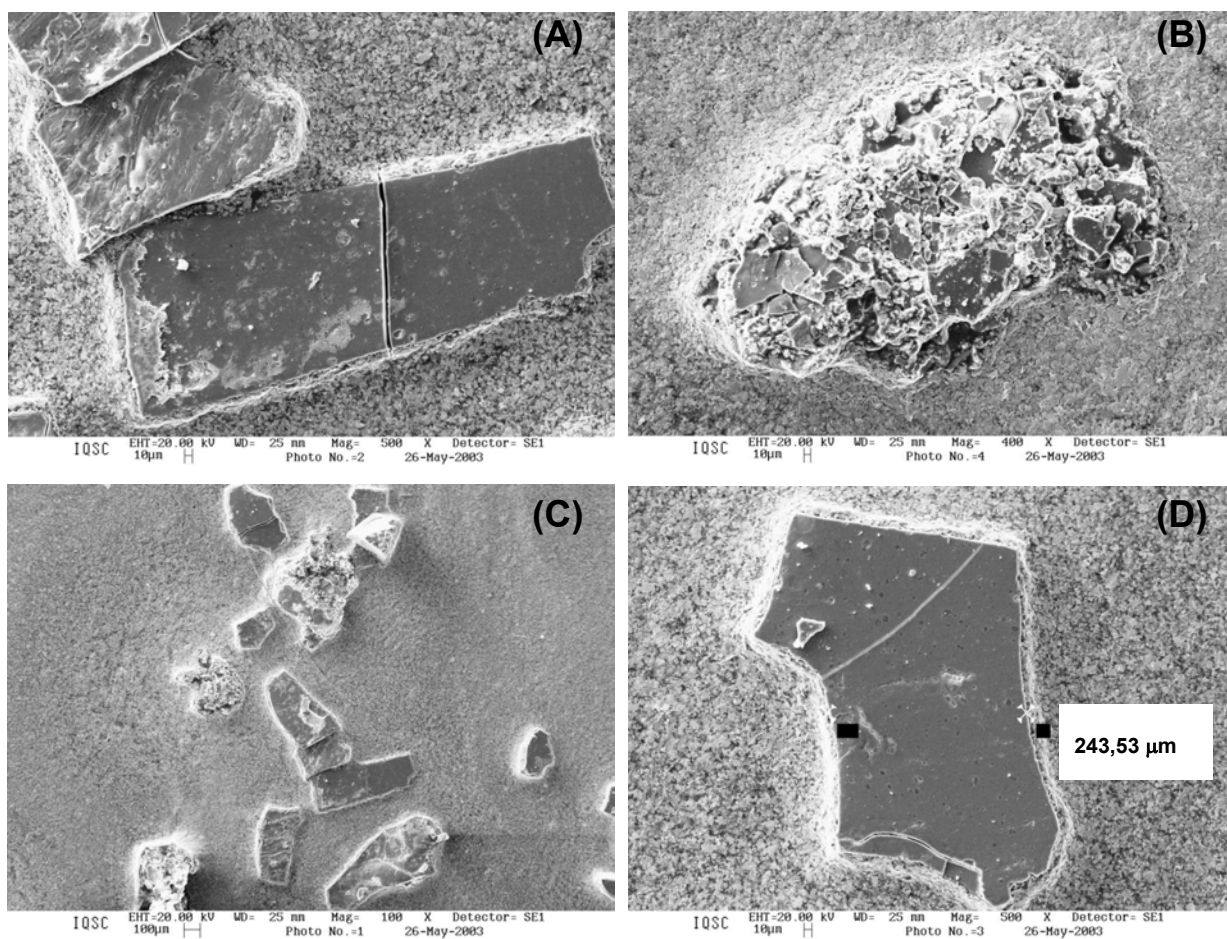


FIGURA 25. Imagens MEV de **AA55**: (a), (b) e (c) focalizam grãos representativos da amostra e (d) determinação da distância ponto-a-ponto em um grão representativo.

Para **AA1000**, algumas das imagens MEV são apresentadas na Figura 26. Neste caso as dimensões dos grãos são da ordem de 20-400 μm , constituídos por agregados de partículas menores (1-3 μm). Nesta amostra não foram observadas placas compactas, como em **AA55**.

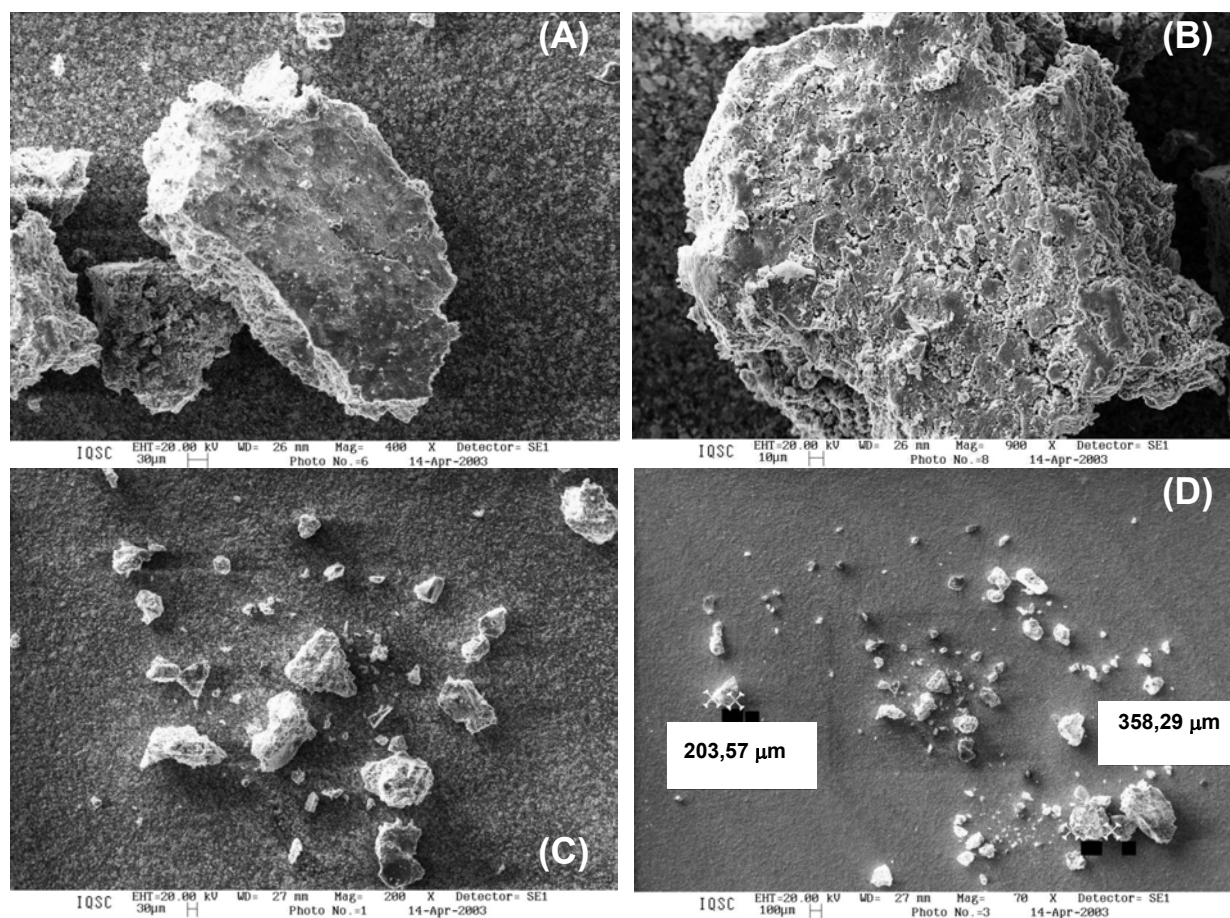


FIGURA 26. Imagens MEV de **AA1000**: (a), (b) e (c) focalizam grãos representativos da amostra (d) análises de distância ponto-a-ponto em grãos representativos.

Em **NA55** também é possível observar grandes agregados formados por partículas menores, sendo que estes se apresentam, predominantemente, na forma de placas compactas (Figura 27). O tamanho de grão varia entre < 100 e $700 \mu\text{m}$. É possível observar, na Figura 27d, que a superfície dos grãos é bastante porosa e que as partículas que os constituem são da ordem de $1\text{-}3 \mu\text{m}$.

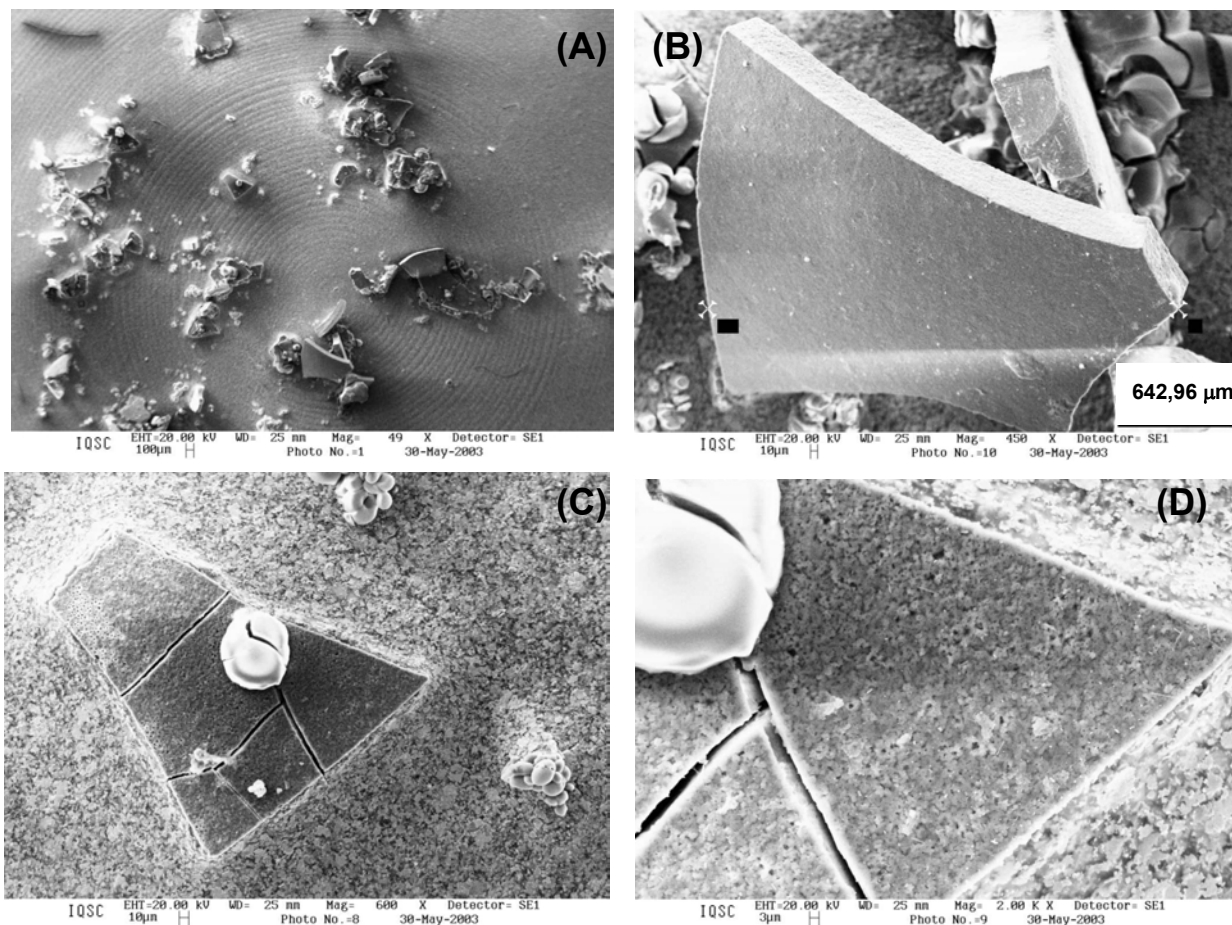


FIGURA 27. Imagens MEV de **NA55**: (a) distribuição dos grãos na amostra; (b) análise de distâncias ponto-a-ponto num grão representativo; (c) grão representativo; (d) imagem de maior magnificação, mostrando a superfície do grão focalizado em (c).

Para **NA1000**, as micrografias mostram, como em **AA55**, a coexistência de duas morfologias distintas (Figura 28). Enquanto alguns grãos não apresentam forma definida (Figura 28c), a maior parte deles agrega cristalitos de maneira muito mais compacta, apresentando inclusive faces e arestas relativamente bem formadas (Figuras 28a, b, d, e). A Figura 28f mostra a superfície porosa de um dos grãos e revela a presença de grânulos submicrométricos com forma globular, bem empacotados.

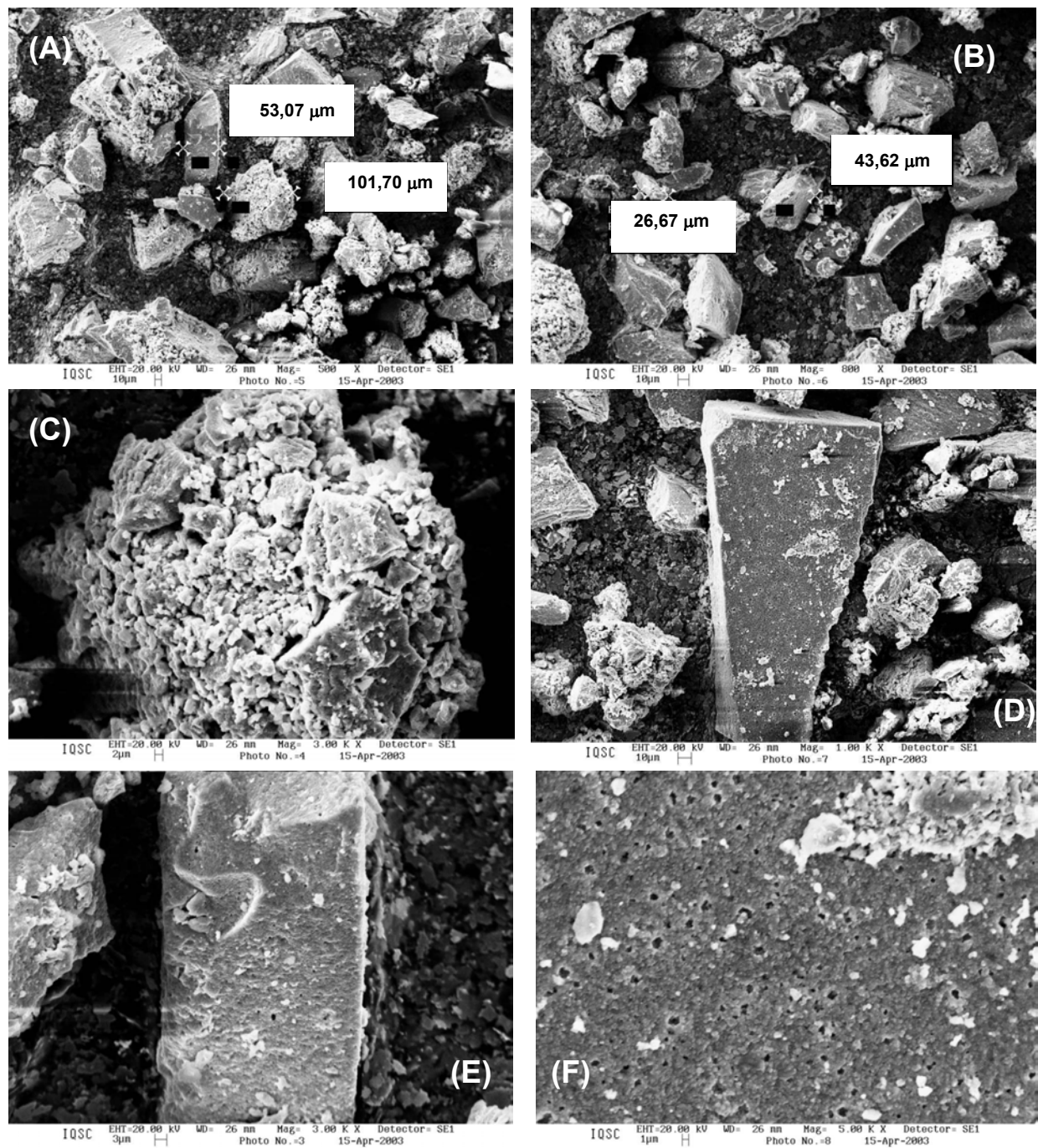


FIGURA 28. Imagens MEV de **NA1000**: (a) e (b) análise de distâncias ponto-a-ponto mostrando a distribuição dos tamanhos dos grãos na amostra; (c), (d) e (e) três grãos representativos, (f) imagem de maior magnificação, mostrando a superfície do grão focalizado em (e).

Estes resultados indicam que o tratamento térmico das amostras processadas ao ar (**AA55-1000**) contribui para o desaparecimento da morfologia mais compacta, com faces observáveis. Por exemplo, em **AA55** os dois tipos de morfologia coexistem, enquanto em **AA1000** temos apenas os grandes aglomerados sem forma definida. Já o procedimento realizado sob N_2 parece favorecer a morfologia mais compacta com faces e arestas relativamente definidas, pois este tipo de grão predomina tanto em **NA55** quanto em **NA1000**.

5.1.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X (EDS)

Ainda visando diferenciar os produtos gerados pelas diferentes condições de processamento sol-gel, foi realizada uma análise da distribuição relativa dos elementos químicos nos sólidos **AA55-1000** e **NA55-1000**, através de EDS. Para as amostras tratadas a 1000°C (**AA1000** e **NA1000**), os resultados semi-quantitativos provenientes dos espectros de EDS estão expressos na Tabela 9 e mostram que os teores de ferro e titânio são semelhantes, para cada metal, nos diversos grãos analisados. Este comportamento é característico dos dois sólidos e evidencia uma distribuição homogênea desses elementos em toda a extensão das amostras. A razão média experimental 2:1 Ti:Fe e a composição empírica média dos grãos revelam a conversão completa do precursor heterometálico nos óxidos correspondentes.

TABELA 9. Composição experimental, revelada por EDS, das misturas de óxidos obtidas em **AA1000** e **NA1000** após calcinação a 1000°C

Amostra/ Grão		% atômica			Razão Ti / Fe	Razão O / Metal	Razão O / Ti no TiO _x	Composição empírica*
		O	Ti	Fe				
AA1000	1	65,51	22,89	11,59	2,0	1,9	2,1	3(Ti _{0,96} O _{2,04})/(Fe ₂ TiO ₅)
	2	69,15	19,41	11,44	1,7	2,2	3,0	3(Ti _{0,76} O _{2,24})/(Fe ₂ TiO ₅)
NA1000	1	62,80	25,01	12,19	2,1	1,7	1,7	3(Ti _{1,11} O _{1,89})/(Fe ₂ TiO ₅)
	2	60,13	26,30	13,57	1,9	1,5	1,3	3(Ti _{1,28} O _{1,72})/(Fe ₂ TiO ₅)
	4	63,16	22,14	14,70	1,5	1,7	1,8	3(Ti _{1,08} O _{1,92})/(Fe ₂ TiO ₅)
	5	61,74	26,46	11,80	2,2	1,6	1,6	3(Ti _{1,17} O _{1,83})/(Fe ₂ TiO ₅)
	6	61,73	27,08	11,19	2,4	1,6	1,6	3(Ti _{1,21} O _{1,90})/(Fe ₂ TiO ₅)
	Valores médios				2,0	1,7	1,9	3(Ti_{1,08}O_{1,93})/(Fe₂TiO₅)

* assumindo todo o ferro presente na forma de Fe₂TiO₅.

As Figuras 29 e 30 apresentam exemplos representativos do mapeamento químico de diferentes grãos das amostras **AA1000** e **NA1000**, respectivamente. Nas micrografias os pontos claros evidenciam a presença do elemento analisado. Pode-se observar que as duas amostras, **AA1000** e **NA1000**, apresentam homogeneidade submicrométrica ao longo dos grãos, ou seja, os diferentes metais estão uniformemente distribuídos no material analisado.

Os resultados das análises em linha realizadas nas amostras **AA1000** e **NA1000** (Figura 31) também evidenciam a homogeneidade do material, sendo que nos dois casos não são observadas variações significativas no teor de metal ou na proporção Ti : Fe ao longo da linha.

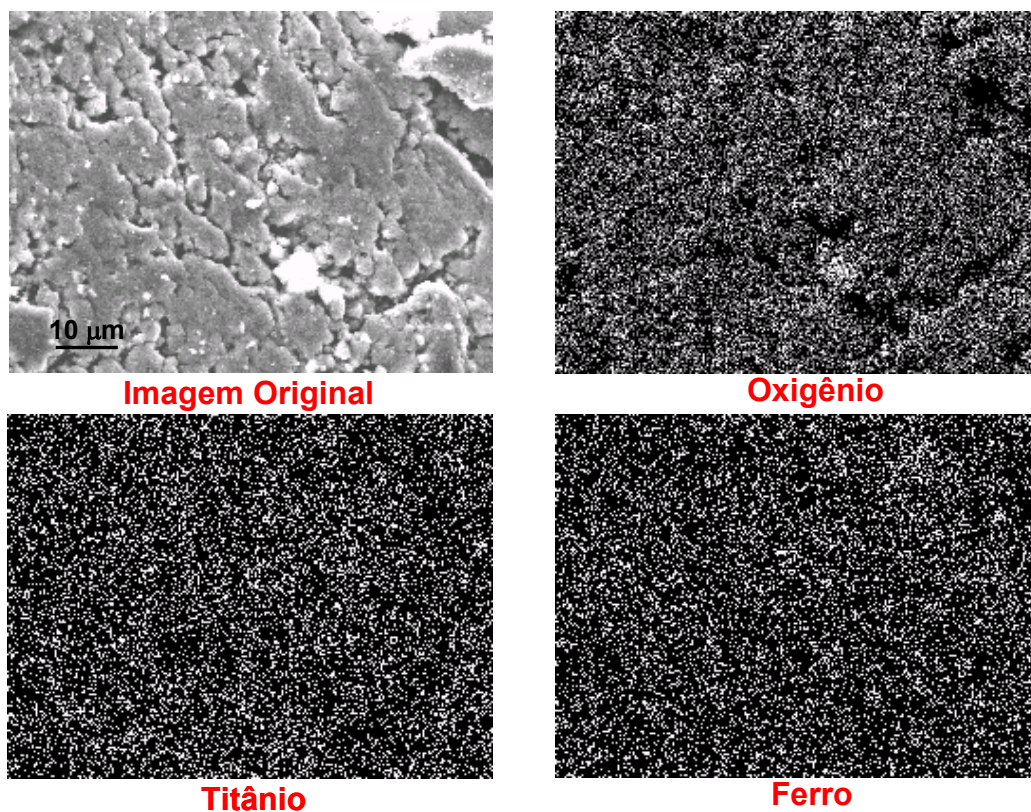


FIGURA 29. Mapeamento químico elemental de um grão representativo em AA1000.

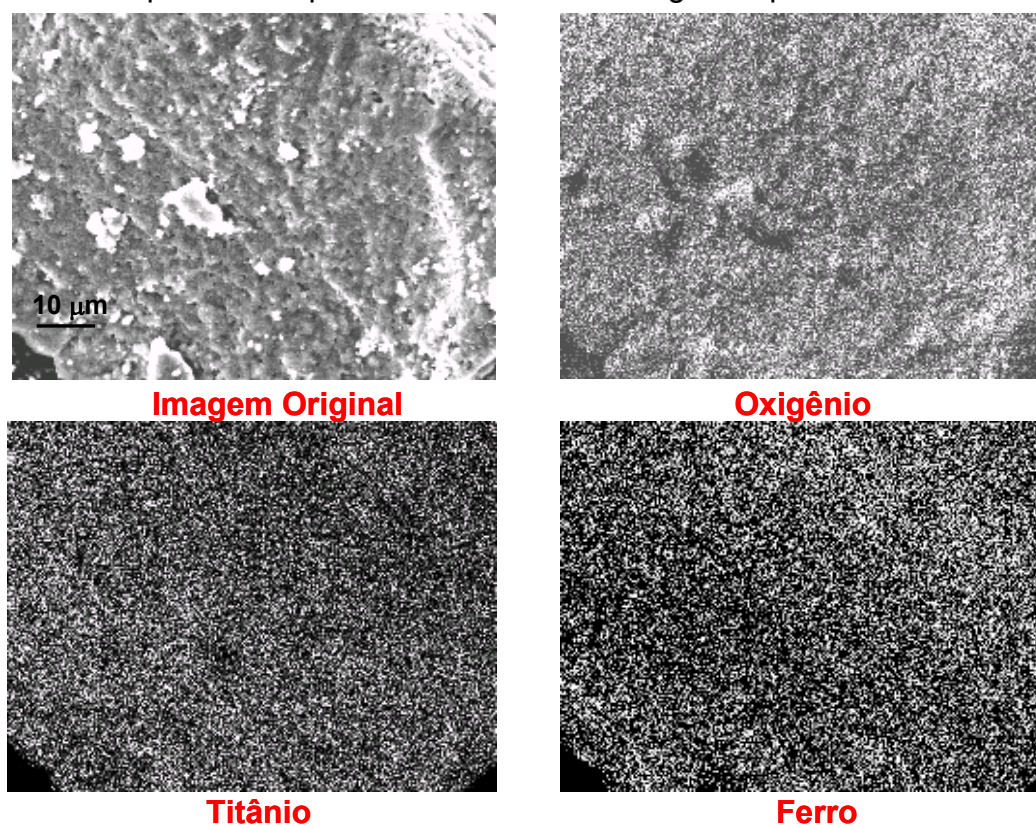


FIGURA 30. Mapeamento químico elemental de um grão representativo em NA1000.

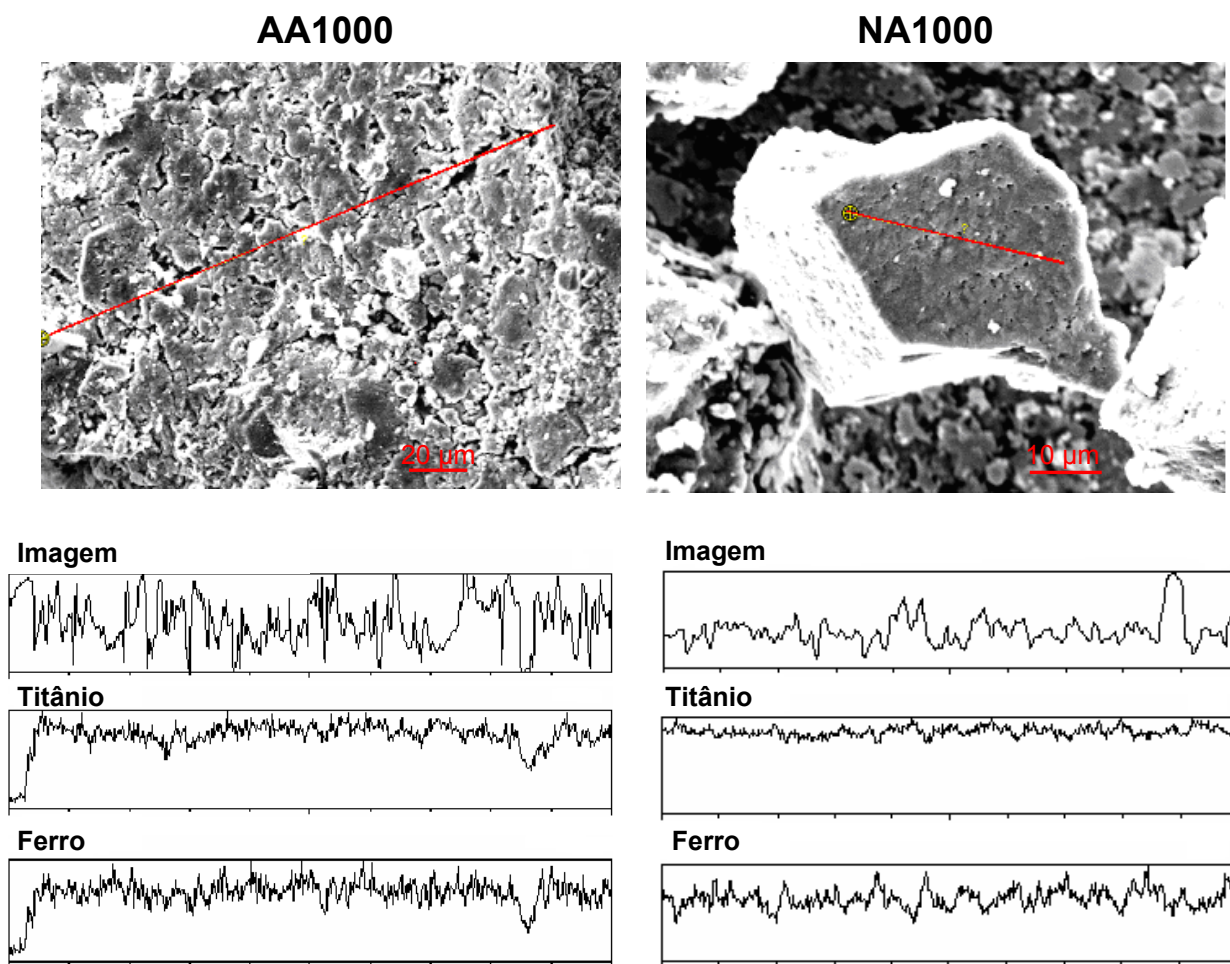


FIGURA 31. Análise em linha de um grão representativo em **AA1000** e em **NA1000**, mostrando a imagem original (parte superior, comprimento da linha = 174,68 μm e 30,22 μm , respectivamente) e a variação relativa no teor dos elementos ao longo da linha.

5.2. SÓLIDOS PRODUZIDOS A PARTIR DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DA MISTURA $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ E FeCl_2 (2:1) - M55 E M1000

5.2.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA

Alguns dos resultados da análise de **M55** e **M1000** por microscopia eletrônica de varredura são apresentados nas Figuras 32 e 33.

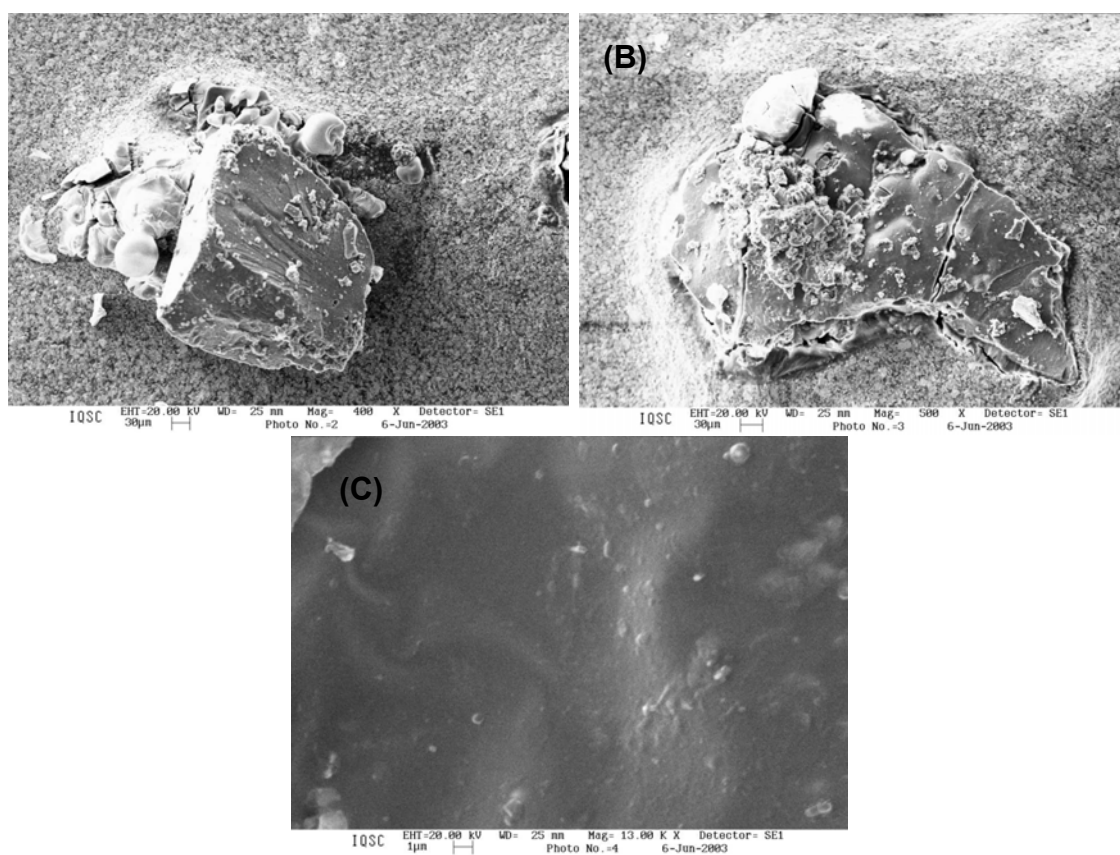


FIGURA 32. Imagens MEV de **M55**: (a) e (b) dois grãos representativos e (c) imagem de maior magnificação, mostrando a superfície do grão apresentado em (b).

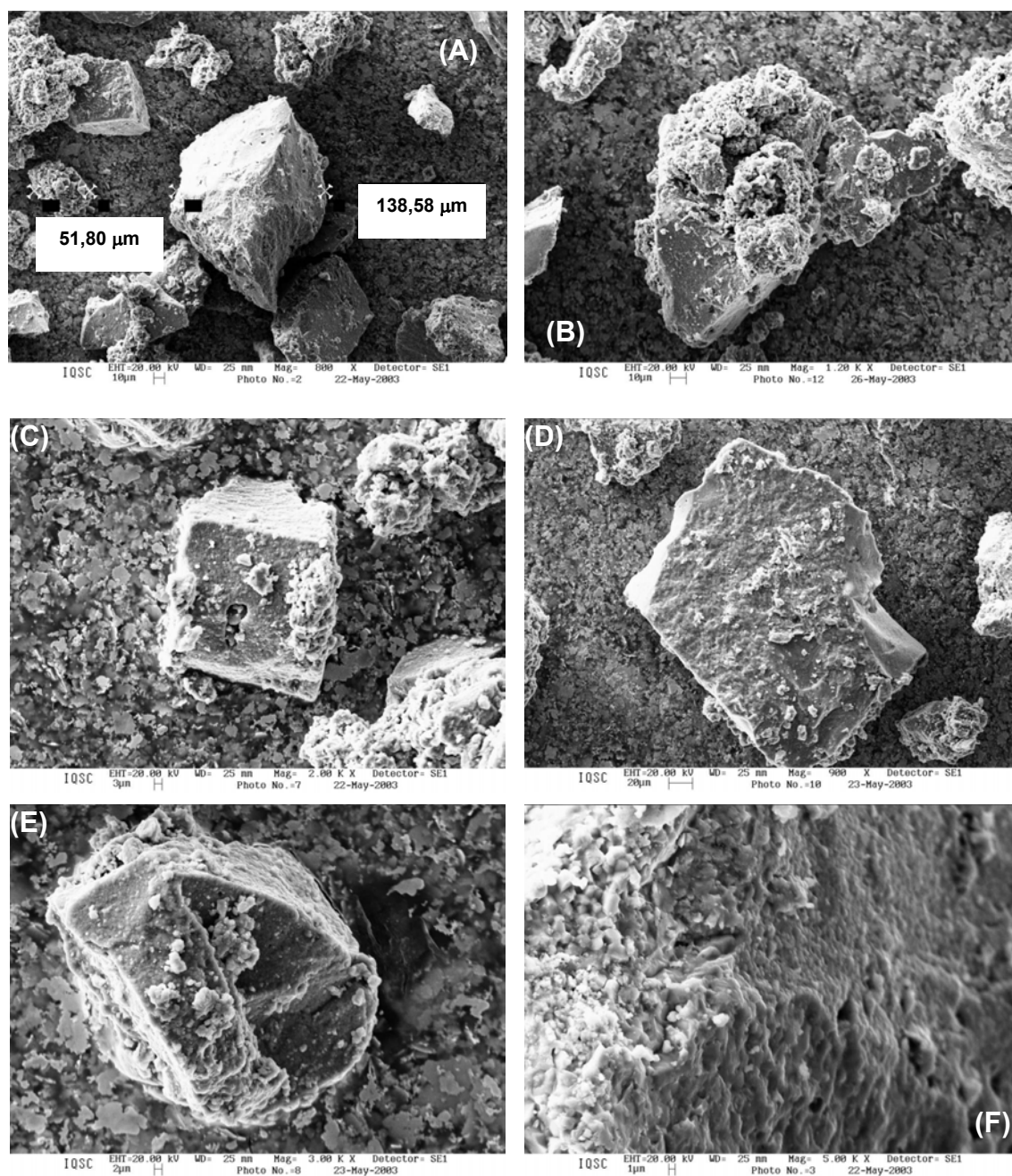


FIGURA 33. Imagens MEV de **M1000**: (a) análise de distâncias ponto-a-ponto em dois grãos representativos; (b) a (e) quatro grãos representativos, (f) imagem de maior magnificação, mostrando a superfície do grão apresentado em (a).

Em **M55** os grãos são bastante compactos e lisos; já em **M1000** pode-se observar aglomerados, também compactos, constituídos por partículas discretas da ordem de 1-3 μm . Em **M1000** os dois tipos de morfologia observados previamente também estão presentes: grãos sem forma definida, de menor ocorrência, e outros com planos de clivagem observáveis (Figura 33).

5.2.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X (EDS)

A análise química elementar da amostra **M1000** realizada por EDS, tanto em diferentes grãos quanto em diferentes pontos dentro de um grão (Tabela 10 e Figura 34) indica que houve, neste caso, uma segregação de fases considerável. Isso fica mais evidente quando se compara os dados das Tabelas 9 (obtidos para os sólidos preparados a partir do SSP) e 10 (obtidos a partir da mistura de precursores). Pode-se observar, por exemplo, que o teor de titânio varia, dentro de um mesmo grão, de 15,40 a 50,54%, enquanto o teor de ferro varia de 1,16 a 25,16%.

Esta heterogeneidade também é evidenciada pelo mapeamento químico elementar (Figura 34), que mostra claramente a distribuição não-uniforme dos metais na amostra. Além disso, na análise de linha apresentada na Figura 35, podemos perceber que os pequenos agregados depositados na superfície do grão focalizado apresentam teores de ferro e titânio variáveis ao longo da linha.

TABELA 10. Composição elementar experimental, determinada por EDS, para a amostra **M1000**

Grão ou ponto	Teores (% atômicas)		
	O	Ti	Fe
GRÃO 1	63,65	26,17	10,18
GRÃO 2	47,28	36,32	16,40
GRÃO 3	59,28	25,25	15,47
GRÃO 4	52,31	34,95	12,74
<i>Grão 5 - Ponto 1</i>	64,90	25,77	9,30
<i>Grão 5 - Ponto 2</i>	29,24	43,60	27,14
<i>Grão 5 - Ponto 3</i>	33,50	49,52	17,00
<i>Grão 5 - Ponto 4</i>	41,20	50,54	8,30
<i>Grão 5 - Ponto 5</i>	81,00	15,40	3,50
<i>Grão 5 - Ponto 6</i>	52,00	35,60	12,43
<i>Grão 5 - Ponto 7</i>	79,60	17,00	3,40
<i>Grão 6 - Ponto 1</i>	50,70	48,10	1,16
<i>Grão 6 - Ponto 2</i>	50,80	24,16	25,60

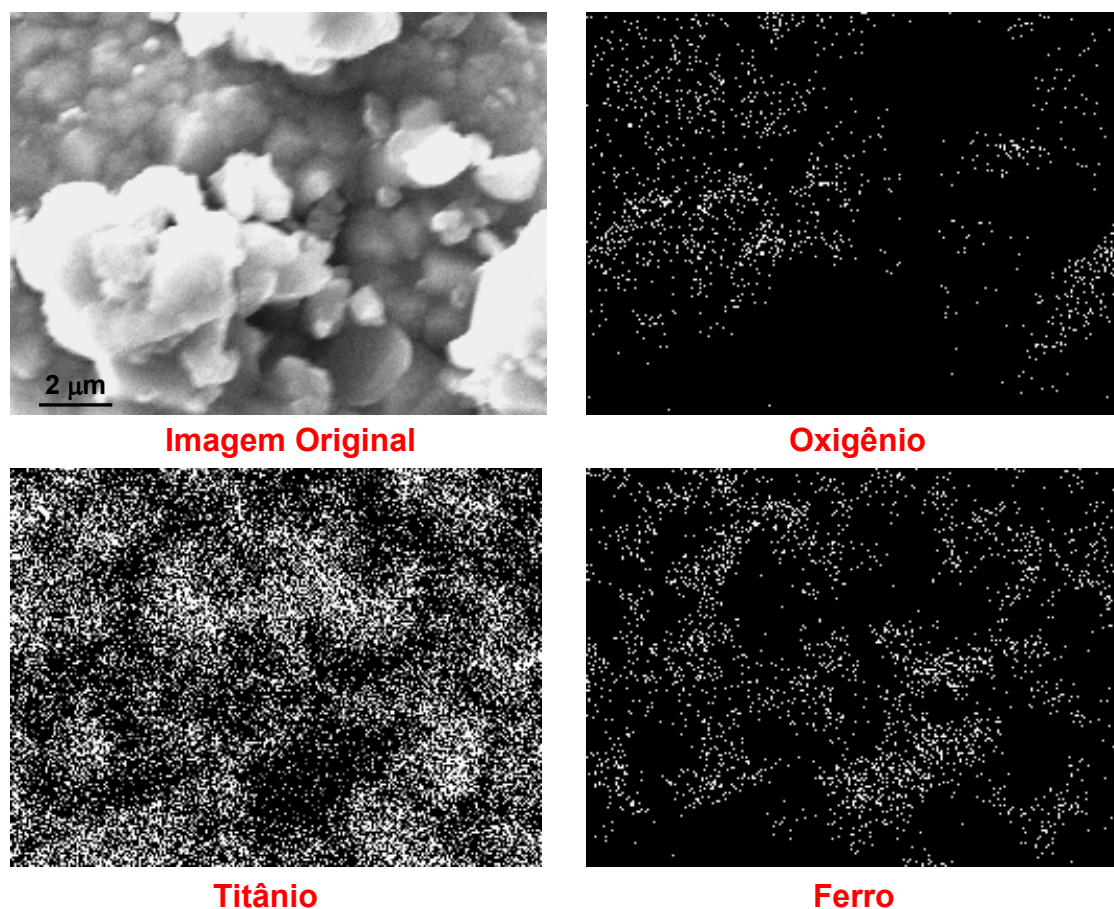


FIGURA 34. Mapeamento químico elemental de um grão representativo em **M1000**.

Portanto, a utilização da mistura de precursores homometálicos levou a produtos com composição estrutural e propriedades espectroscópicas semelhantes às dos sólidos obtidos a partir do SSP, $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$. No entanto, estes últimos são submicrometricamente homogêneos em sua distribuição elemental, o que os diferencia significativamente dos materiais preparados pelo tratamento sol-gel da mistura de FeCl_2 e $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$. Conseqüentemente, para aplicações tecnológicas que demandam óxidos altamente homogêneos, os produtos gerados pelo processamento sol-gel do SSP são mais indicados que os obtidos a partir da mistura de materiais de partida unimetálicos.

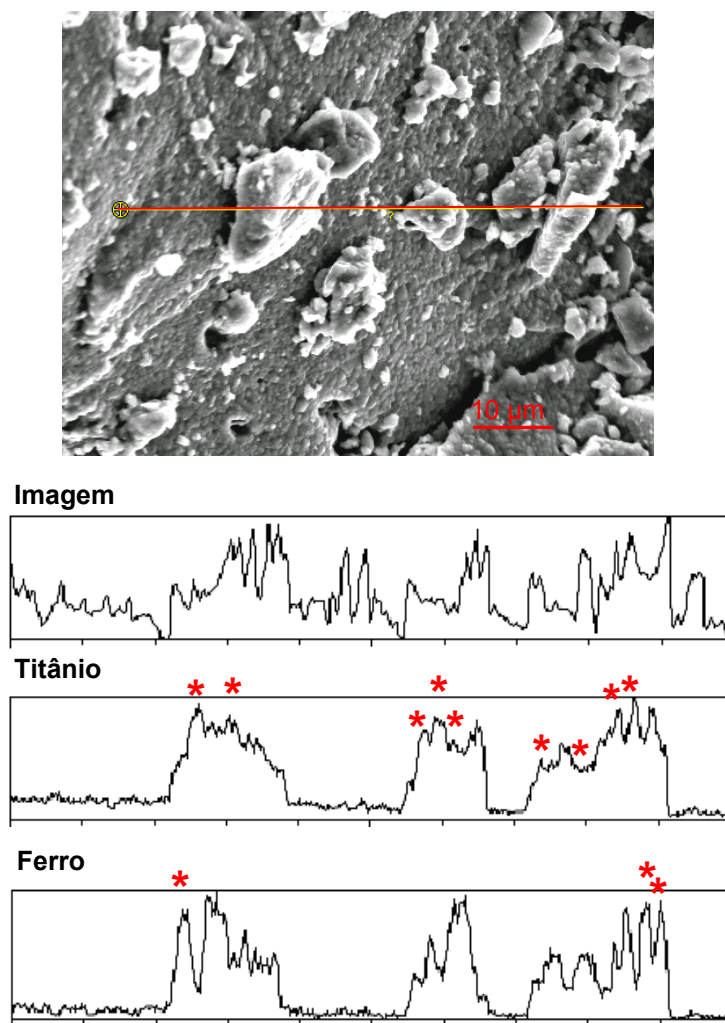


FIGURA 35. Análise em linha de um grão representativo em **M1000** mostrando a imagem original (parte superior, comprimento da linha = 65,25 μm) e a variação relativa no teor dos elementos ao longo da linha. Os asteriscos representam regiões com predominância de ferro ou de titânio.

CAPÍTULO 6 - PROCESSAMENTO SOL-GEL DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ PELOS MÉTODOS 3 A 5

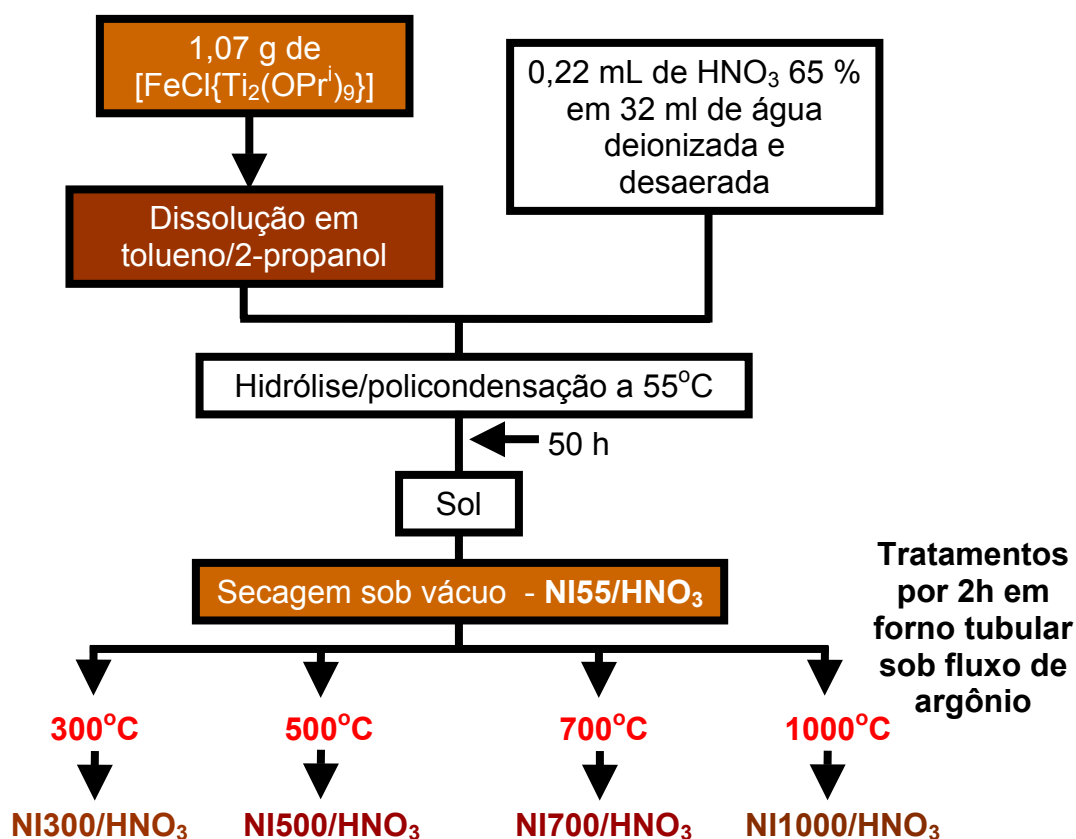
6.1. MÉTODO 3 - HIDRÓLISE (HNO_3 COMO CATALISADOR) E TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADOS SOB ATMOSFERA INERTE

Este capítulo descreve os diferentes métodos de processamento do precursor de fonte única $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ sob atmosfera inerte (N_2 ou argônio), bem como os resultados das análises difratométricas e espectroscópicas dos produtos. A morfologia e a distribuição dos elementos nos sólidos serão objeto de discussão no Capítulo 7.

6.1.1. METODOLOGIA

Todas as operações neste procedimento foram conduzidas sob N_2 . Inicialmente, preparou-se uma solução de 1,07 g do precursor $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (1,48 mmol) em 32 mL de tolueno e 64 mL de 2-propanol, que foi adicionada a uma mistura de HNO_3 65 % (0,22 mL) com 32 mL de água deionizada previamente desaerada. Esse procedimento levou à formação imediata de uma suspensão branca, que foi aquecida a 55°C por 50 h. O sol resultante (branco) foi então secado sob vácuo, o que levou ao aparecimento (e intensificação gradativa) de uma coloração amarelada no produto, até gerar um sólido marrom (**NI55/ HNO_3**) ao final da secagem. Alíquotas de **NI55/ HNO_3** foram submetidas a tratamento térmico sob fluxo de argônio a 300 (**NI300/ HNO_3**), 500 (**NI500/ HNO_3**), 700 (**NI700/ HNO_3**) e 1000°C (**NI1000/ HNO_3**) por 2 h. A primeira letra (**N**)

no código dos produtos denota hidrólise “sob N_2 ”; a letra I indica tratamento térmico “sob atmosfera inerte” e os números correspondem às temperaturas do tratamento térmico. Os códigos também enfatizam que o ácido utilizado como catalisador foi o HNO_3 .



ESQUEMA 6. Fluxograma do processamento sol-gel do complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ através do método 3.

6.1.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises dos produtos **NI55-1000/HNO₃** por DRX de pó são apresentados na Figura 36. Os produtos obtidos até 500°C (**NI55-500/HNO₃**) são muito similares aos dos métodos **1** e **2**. A 700°C, observa-se o início da cristalização da pseudobruquita, que acompanha a transição de fase anatase-rutila no TiO₂, gerando uma mistura de anatase, rutila, pseudobruquita e hematita. Para o produto obtido a 1000°C, um comportamento muito interessante foi observado: o desaparecimento dos picos de difração atribuídos à pseudobruquita e o aparecimento de novos sinais, atribuídos à ilmenita (FeTiO₃).

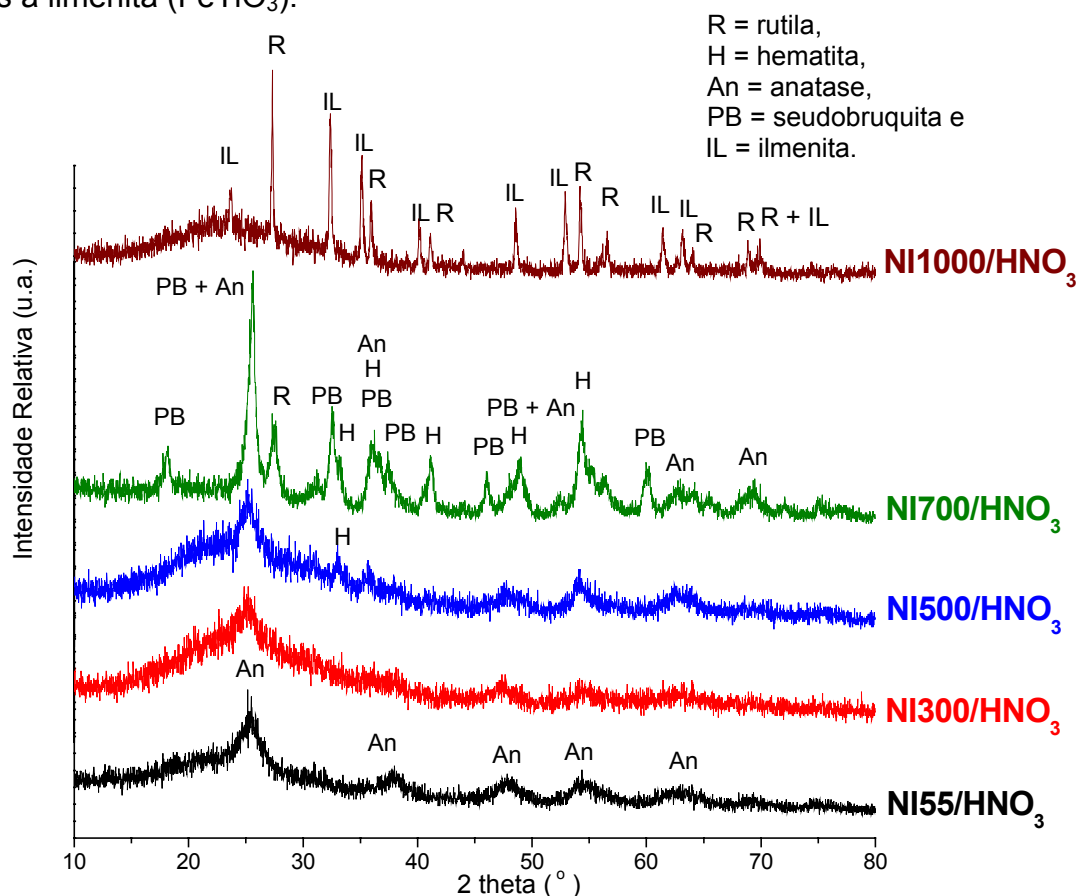


FIGURA 36. Difrátogramas de raios-X registrados para **NI55-1000/HNO₃**.

Os espectros Raman (Figura 37) confirmam este resultado: até 300°C apenas bandas provenientes da anatase e bruquita foram registradas, com o aparecimento das bandas da hematita a 500°C.⁹⁷ A 700°C são observadas bandas geradas pelas fases anatase, rutila, hematita e pseudobruquita. Finalmente, a 1000°C o espectro é dominado por bandas da rutila, com sinais adicionais, pouco intensos, atribuídos à ilmenita. As bandas mais intensas da ilmenita são encobertas pelos picos da rutila.

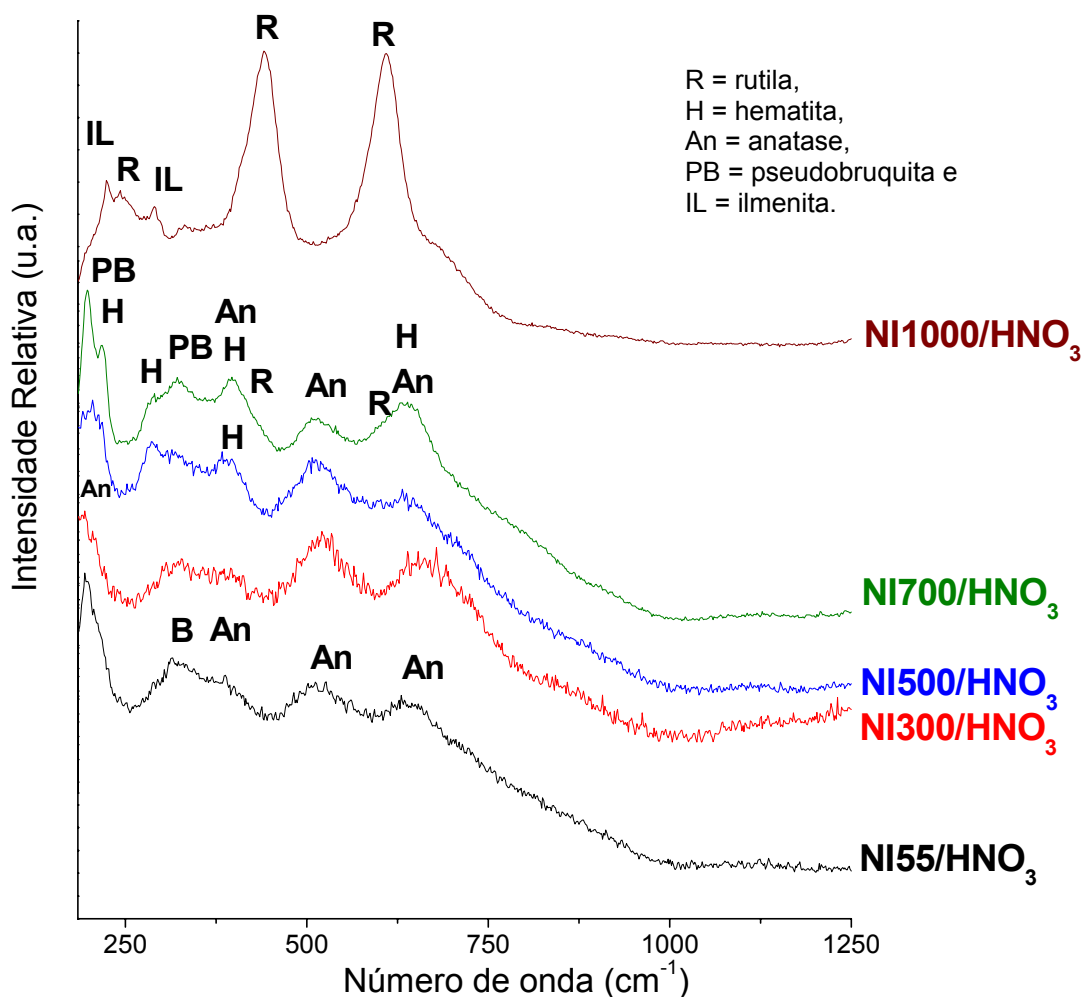


FIGURA 37. Espectros Raman registrados para **NI55-1000/HNO₃**.

Este resultado é reforçado pelos dados de espectroscopia Mössbauer (Figura 38 e Tabela 11). Para as amostras **NI55-700/HNO₃**, os espectros Mössbauer são muito similares aos dos produtos obtidos através dos métodos **1** e **2**. No entanto, o espectro de **NI1000/HNO₃** apresenta um dubleto com valores de d.i. e d.q. significativamente superiores aos observados para o ferro em todos os sólidos analisados anteriormente, especialmente em temperaturas mais baixas. Este comportamento é compatível com a presença de Fe^{II} na amostra, visto que compostos contendo o metal neste estado de oxidação apresentam valores de d.i. e d.q. superiores aos dos análogos de Fe^{III}. De fato, os parâmetros Mössbauer registrados para **NI1000/HNO₃** são coerentes com a presença da ilmenita, o óxido misto de titânio(IV) e ferro(II), no produto.⁹⁸

Na espectroscopia Mössbauer, tanto o d.i. quanto o d.q. são determinados pela densidade eletrônica presente no núcleo (banda s). Para compostos com ferro, quanto maior a densidade eletrônica no núcleo do metal, menor é o valor de d.i..⁹⁹ Portanto, como o Fe^{II} possui um elétron *d* adicional em relação ao Fe^{III}, e como o máximo da função de distribuição radial de densidade eletrônica para os elétrons 3*d* encontra-se mais próximo do núcleo que para os elétrons 3*s*, há um aumento da blindagem dos elétrons *d* sobre os elétrons *s*, levando à diminuição da densidade eletrônica no núcleo e, conseqüentemente, ao aumento no valor de d.i..¹⁰⁰ Além disso, quanto maior a população de elétrons *d*, maior o gradiente de campo elétrico aplicado sobre a população *s*, gerando um aumento na assimetria da distribuição de carga negativa sobre um volume finito do núcleo. Isso aumenta o desdobramento dos níveis de energia nucleares e eleva o valor de d.q..⁹⁶

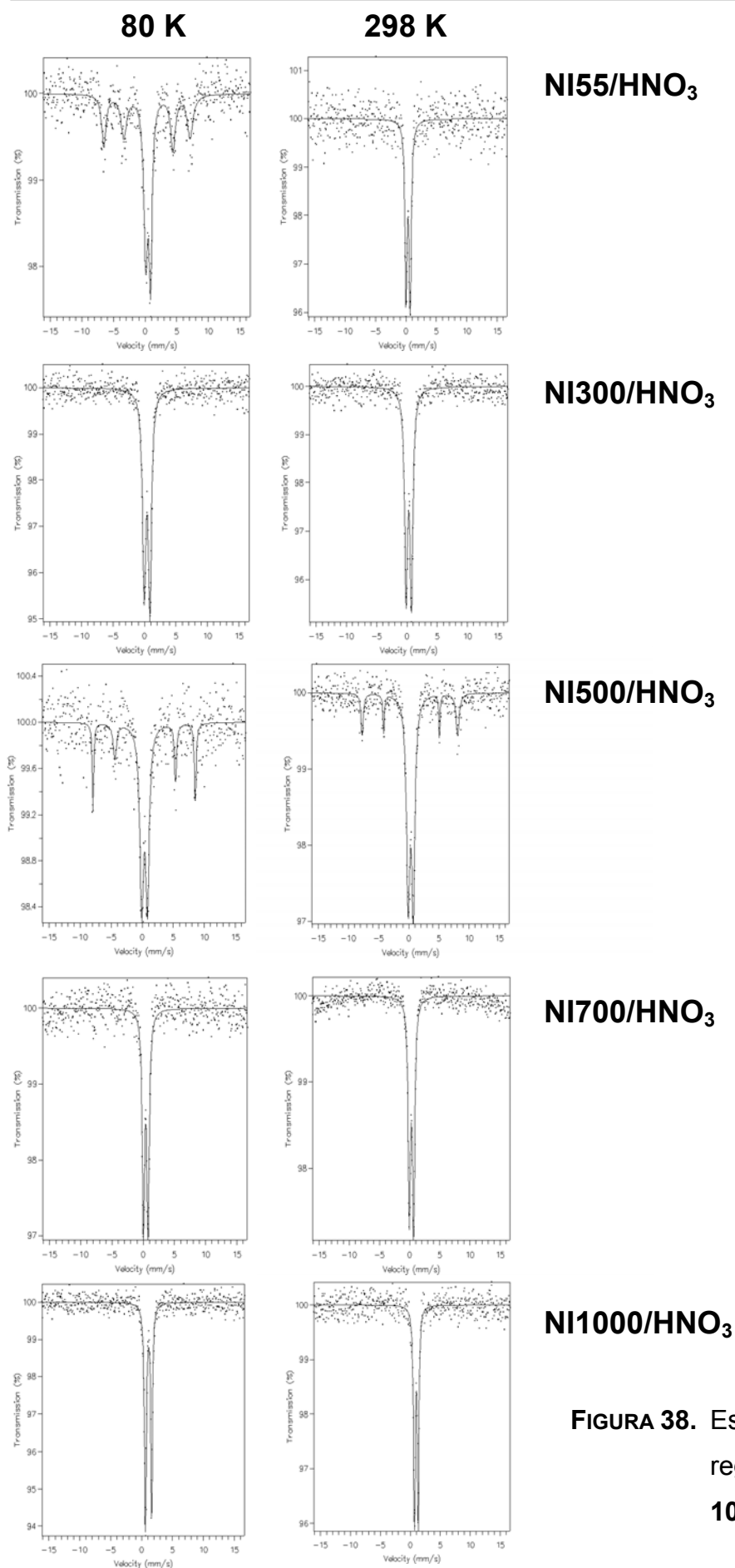


FIGURA 38. Espectros Mössbauer registrados para **NI55-1000/HNO₃**.

TABELA 11. Parâmetros de Mössbauer determinados para **NI55-1000/HNO₃**. Os valores de d.i. e d.q. estão expressos em $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Os valores entre parênteses correspondem aos erros experimentais das determinações.

Parâmetros Mössbauer / produtos	80 K		298 K	
	d.i.	d.q.	d.i.	d.q.
NI55/HNO₃	0,48(1)	0,77(2)	0,35(1)	0,69(2)
NI300/HNO₃	0,40(1)	0,92(1)	0,30(1)	0,89(2)
NI500/HNO₃	0,37(2)	0,92(3)	0,31(1)	0,85(1)
NI700/HNO₃	0,40(1)	0,76(1)	0,30(1)	0,72(1)
NI1000/HNO₃	1,11(1)	1,01(1)	0,99(1)	0,65(1)

Os dados de RPE (Figura 39) também são compatíveis com estes resultados. Até 700°C, o perfil dos espectros RPE também é muito semelhante ao registrado para as amostras provenientes dos métodos **1** e **2**. A 1000°C, no entanto, foi observada uma mudança drástica neste perfil, com o desaparecimento quase completo da banda de $g \approx 2,0$, típica de Fe^{III} em ambiente de alta simetria e magneticamente concentrado, e o surgimento de uma banda alargada em 1500-3000 G, que pode indicar a presença de pequena quantidade de Fe^{III} remanescente no sólido, interagindo magneticamente com o Fe^{II} .

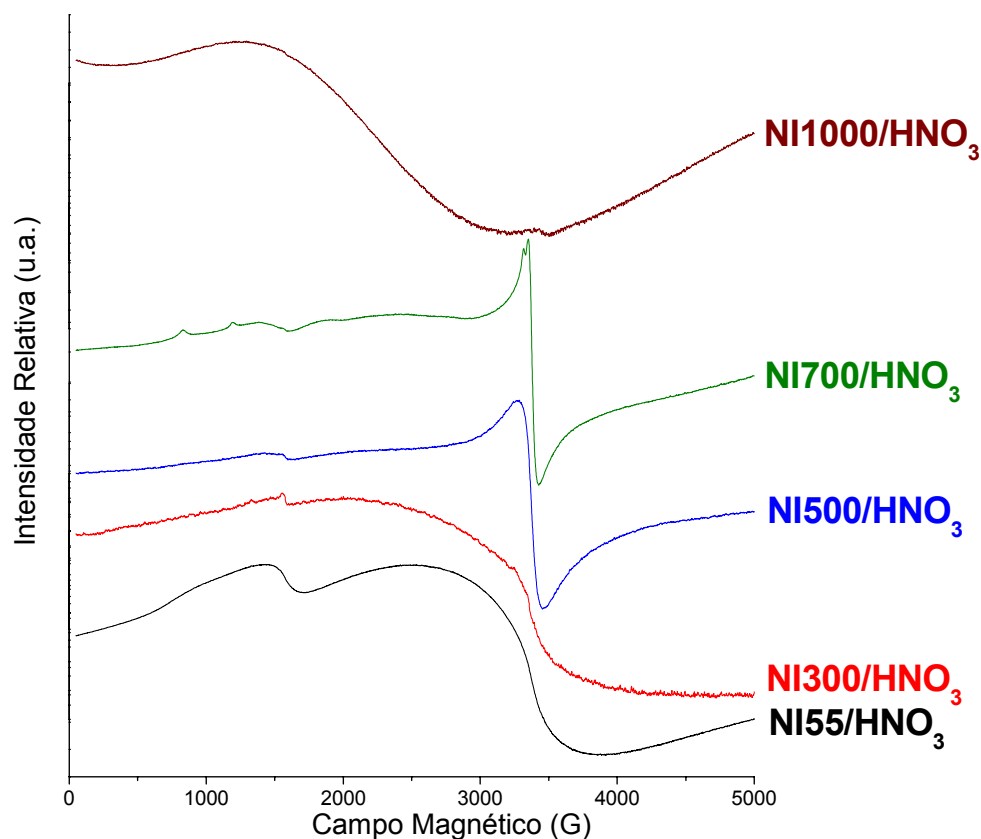


FIGURA 39. Espectros RPE (banda X) registrados a -196°C para **NI55-1000/HNO₃**.

Portanto, a condução das reações de hidrólise/policondensação e do tratamento térmico dos sólidos sob atmosfera inerte levou a uma mudança na natureza do produto obtido a 1000°C , permitindo a obtenção de uma mistura de rutila e ilmenita, ou seja, a presença de um óxido heterometálico no qual o ferro encontra-se no estado de oxidação +II. Os fatores que levaram ao aparecimento da ilmenita a 1000°C são intrigantes, visto que o ferro(III) foi formado já à temperatura ambiente, de acordo com os resultados das análises de Mössbauer e de RPE. Essa oxidação do ferro presente no precursor pode ser causada pelo emprego de HNO_3 como catalisador, uma vez que este ácido é um forte agente oxidante. A obtenção da ilmenita apenas a 1000°C deve-

se provavelmente a uma redução pouco comum do Fe^{III} a Fe^{II} , visto que o Fe^{II} possui um alto potencial de oxidação nos sistemas estudados neste trabalho. O agente redutor, neste caso, poderia ter sido carbono gerado pelo aquecimento da matéria orgânica sob atmosfera inerte. Para verificar esta hipótese, decidimos determinar os teores aproximados de carbono nas amostras **NI55/HNO₃** e **NI1000/HNO₃** por espectroscopia de dispersão de raios-X associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS). Os resultados serão apresentados no Capítulo 7 a seguir.

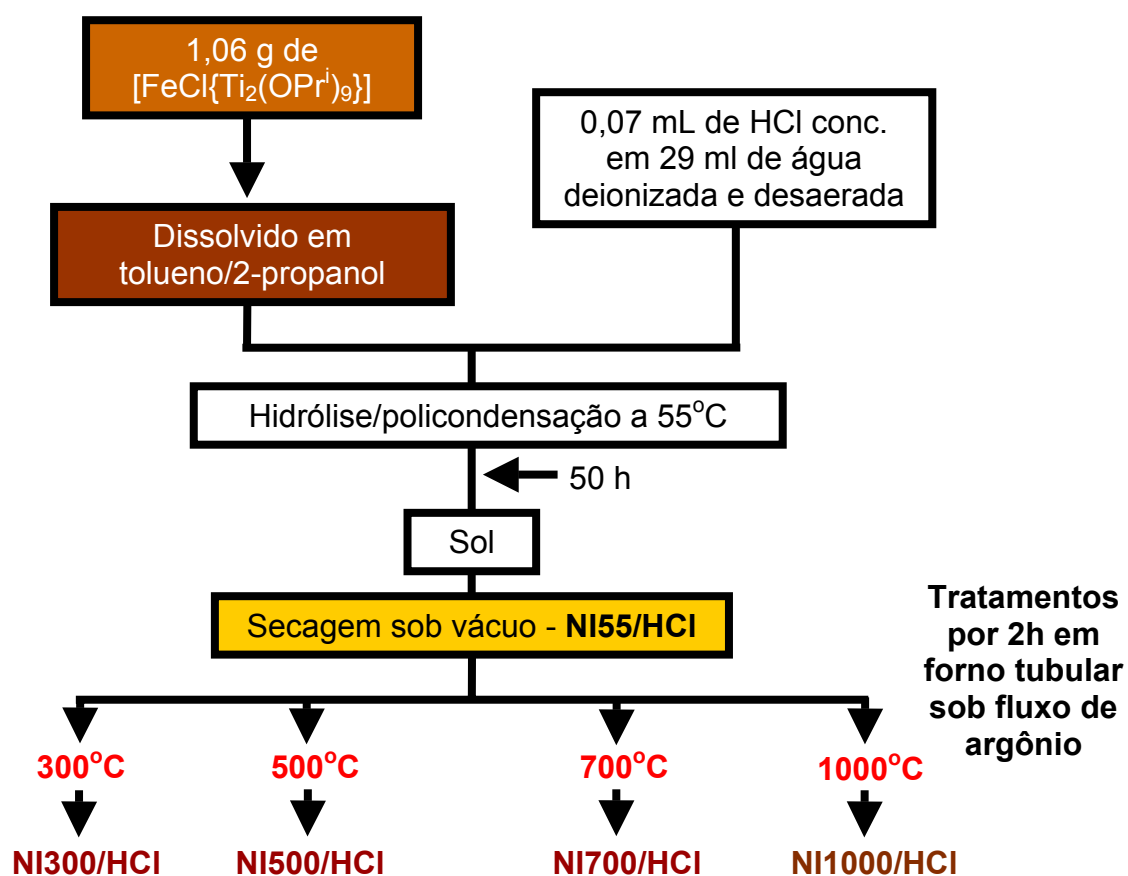
Em vista dos resultados descritos acima, obtidos no emprego do método 3, decidimos: (i) mudar a natureza do catalisador ácido para HCl e (ii) efetuar o processamento sol-gel do precursor de fonte única sem catalisador ácido, na tentativa de obtenção de óxidos de Fe^{II} já a 55°C.

6.2. MÉTODO 4 - HIDRÓLISE (HCl COMO CATALISADOR) E TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADOS SOB ATMOSFERA INERTE

6.2.1. METODOLOGIA

Na primeira etapa do processo, 1,06 g do precursor $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (1,35 mmol) foram solubilizados em 29 mL de tolueno e 58 mL de 2-propanol. Esta mistura foi então adicionada a uma solução desaerada contendo 0,07 mL de HCl concentrado em 29 mL de água, o que levou à formação imediata de uma suspensão branca, que foi aquecida a 55°C por 50 h. Todas estas operações foram realizadas sob N_2 . O sol (branco) foi então secado sob vácuo, o que levou ao aparecimento e à intensificação

gradativa de uma coloração amarelada no produto, até que o sólido seco apresentou-se amarelo fosco (**NI55/HCl**). Diferentes alíquotas de **NI55/HCl** foram submetidas a tratamento térmico sob fluxo de argônio ou N_2 a 300 (**NI300/HCl**), 500 (**NI500/HCl**), 700 (**NI700/HCl**) e 1000°C (**NI1000/HCl**) por 2 h. No código dos produtos, a primeira letra (**N**) indica que a hidrólise foi realizada “sob N_2 ”; a letra **I** indica tratamento térmico “sob atmosfera inerte” e os números correspondem às temperaturas empregadas. Os códigos também enfatizam que o ácido empregado como catalisador foi o HCl.



ESQUEMA 7. Fluxograma do processamento sol-gel do complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ através do método 4.

6.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises das amostras **NI55-1000/HCl** por DRX de pó são apresentados na Figura 40. No difratograma do sólido obtido a 55°C, podemos observar a presença de picos de difração compatíveis com os produzidos pelo complexo $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o que indica a presença de ferro(II) na amostra, nesta temperatura. É interessante notar que, nos sólidos produzidos pelos demais métodos (1 a 3), não foi possível detectar nenhuma espécie de ferro cristalina nesta temperatura. O difratograma de **NI55/HCl** também apresenta bandas largas atribuídas à fase anatase do TiO_2 e a traços de bruquita (com baixa cristalinidade), como já observado em outros sistemas descritos nesta dissertação. Já no sólido tratado a 300°C, os picos de difração atribuídos ao $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ não são observados. No seu lugar surgem os sinais referentes à hematita, indicando a oxidação do Fe^{II} a Fe^{III} . Este comportamento se mantém a 500°C, com os picos atribuídos à hematita tornando-se mais finos e intensos em função do aumento de cristalinidade da amostra. A 700°C observa-se o aparecimento dos sinais adicionais já atribuídos à pseudobruquita e à rutila. Finalmente, a 1000°C são detectados apenas os picos de difração gerados pela pseudobruquita, rutila e hematita, sendo que esta última encontra-se em pequena quantidade no material. Isto pode ser observado pela baixa intensidade relativa do sinal em $2\theta = 33,1^\circ$, que corresponde ao pico de 100 % de intensidade para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

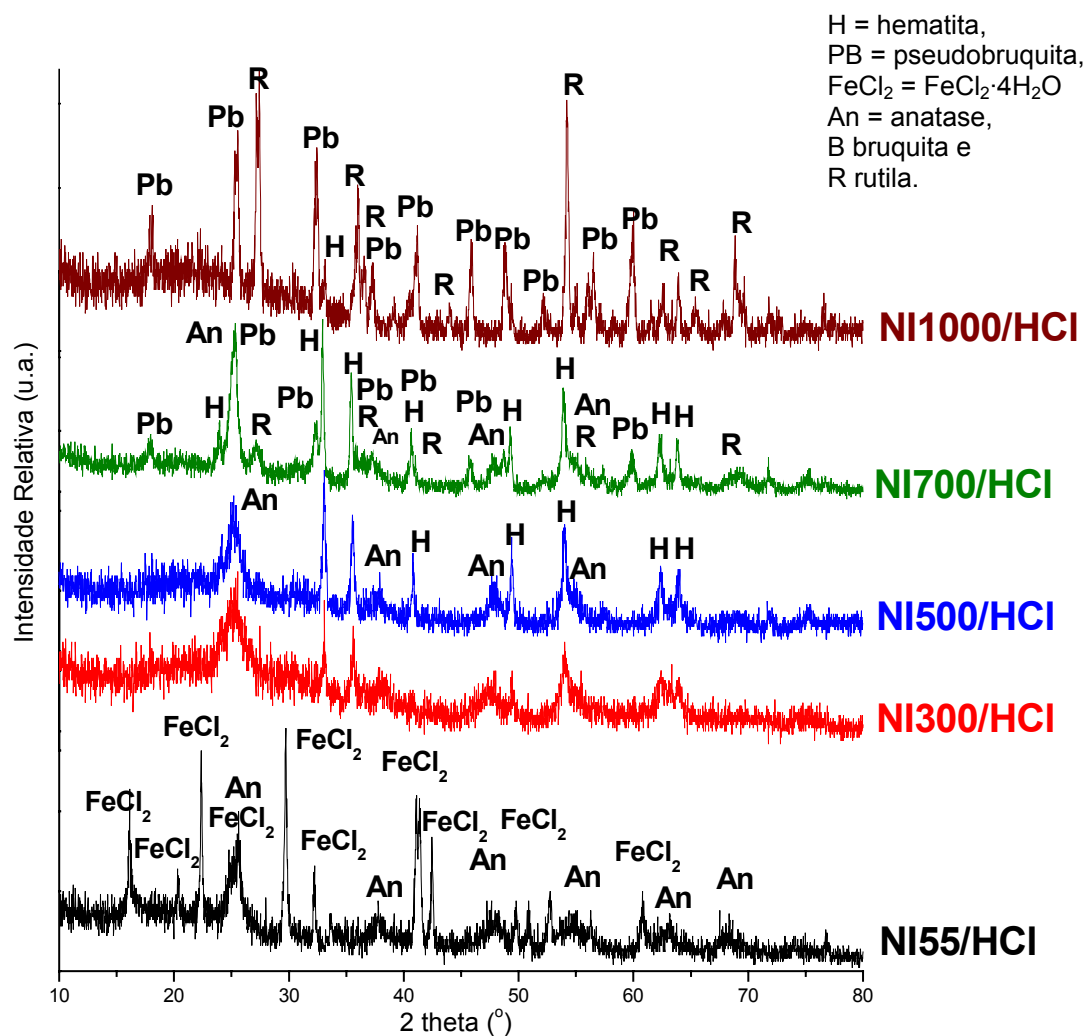


FIGURA 40. Difratomogramas de raios-X registrados para os sólidos **NI55-1000/HCl**.

Os resultados das análises por espectroscopia Raman estão novamente de acordo com os gerados por DRX, como pode ser constatado pela análise da Figura

41.¹⁰¹

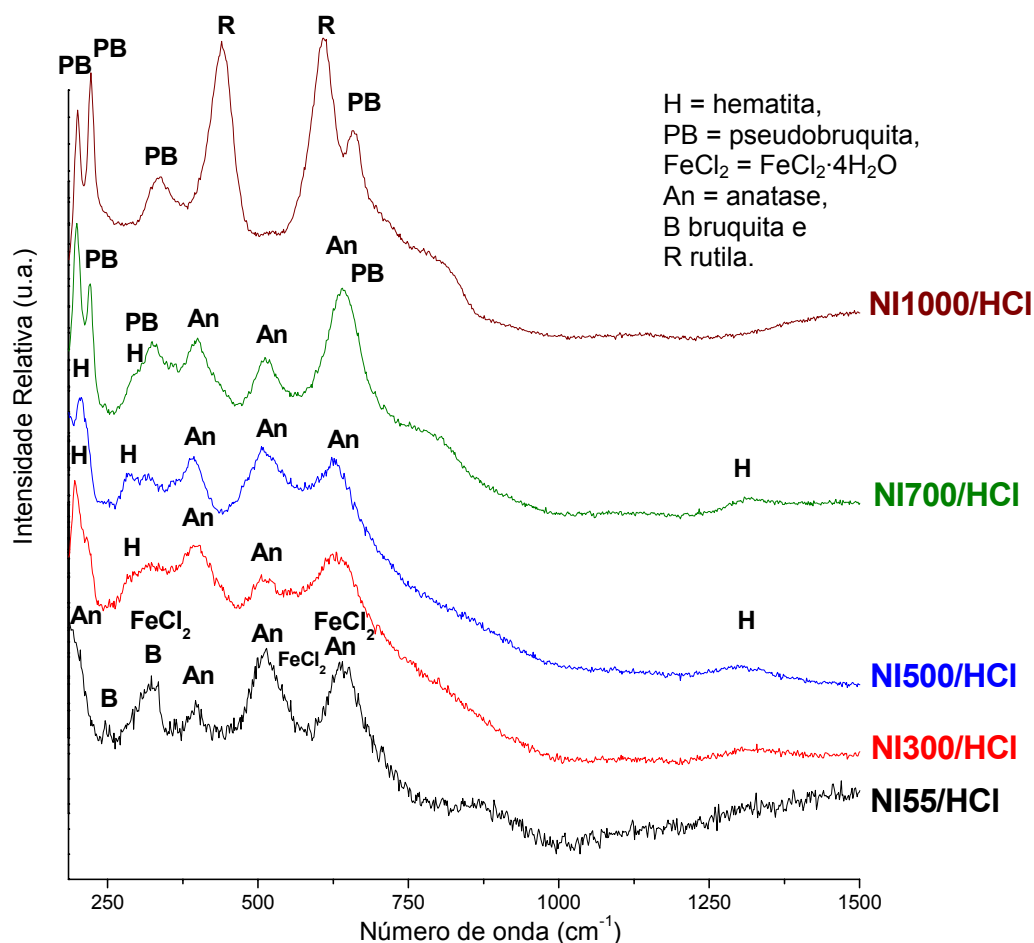


FIGURA 41. Espectros Raman registrados para os sólidos **NI55-1000/HCl**.

As análises por espectroscopia Mössbauer (Figura 42 e Tabela 12) também dão suporte a estas conclusões. No sólido tratado a 55°C , observa-se a presença de um dubleto com parâmetros d.i. e d.q. compatíveis com os produzidos pela espécie $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.¹⁰² No espectro dessa amostra observa-se também a presença de um outro dubleto, parcialmente encoberto pelo primeiro, possivelmente decorrente da presença de pequenas quantidades de ferro(III) na amostra. A 300°C apenas um dubleto é observado, com parâmetros típicos de partículas superparamagnéticas de hematita. Já a 500°C , com o aumento de cristalinidade, a transição do estado superparamagnético

→ ferromagnético da hematita gera o sexteto sobreposto ao dubleto principal. O sexteto mantém-se a 700°C, porém nesta temperatura o dubleto principal já apresenta valores de d.i. e d.q. compatíveis com os do óxido Fe_2TiO_5 , o que também se observa a 1000°C. Nesta última temperatura, a baixa intensidade do sexteto sobreposto ao dubleto confirma a presença de pequenas quantidades de hematita no material, o que já tinha sido sugerido pela análise por DRX.

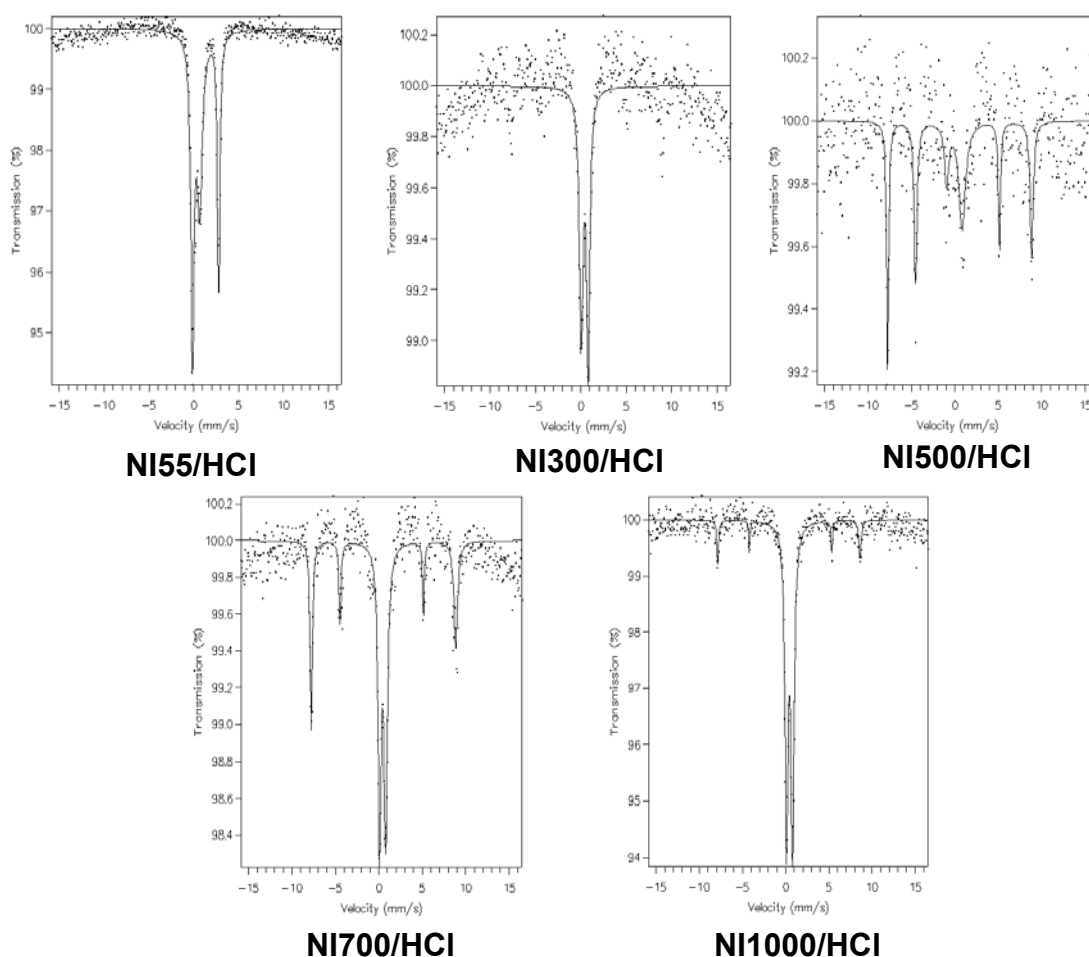


FIGURA 42. Espectros Mössbauer registrados para **NI55-1000/HCl** a 80 K.

TABELA 12. Parâmetros de Mössbauer obtidos para **NI55-1000/HCl** a 80 K. Os valores de d.i. e d.q. estão expressos em $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Os valores entre parênteses correspondem aos erros experimentais das determinações.

Parâmetros Mössbauer /produtos	d.i.	d.q.
NI55/HCl	1,29	2,97
NI300/HCl	0,42	0,81
NI500/HCl	*	*
NI700/HCl	0,45	0,72
NI1000/HCl	0,44	0,70

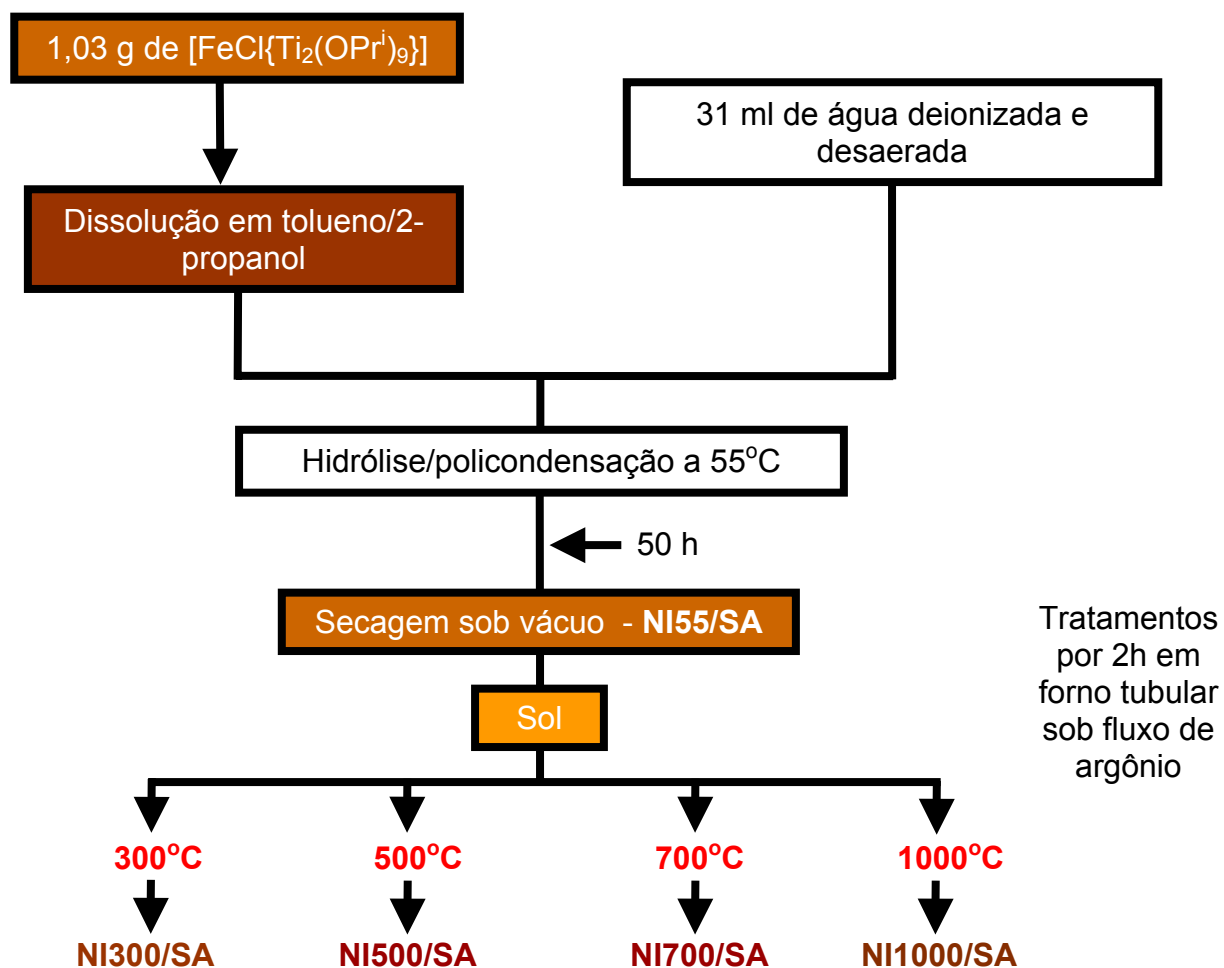
*Não foi possível o ajuste de curvas, em função da baixa intensidade do espectro (pequena quantidade de amostra).

Assim, foi possível observar que a substituição do ácido nítrico pelo HCl como catalisador da hidrólise possibilitou a manutenção do estado de oxidação +II do ferro a 55°C. Porém, todo o Fe^{II} foi oxidado a Fe^{III} a 300°C. Considerando as pequenas quantidades de sólido utilizadas em cada tratamento térmico, essa oxidação pode ter sido promovida por pequenas quantidades de O_2 incorporadas durante a manipulação das amostras. Neste contexto, há relatos na literatura que confirmam a alta reatividade (alto potencial de oxidação) do Fe^{II} quando presente em óxidos juntamente com o Fe^{III} , em comparação com o Fe^{II} em soluções aquosas na presença de vários tipos de substratos orgânicos.¹⁰³

6.3. MÉTODO 5 - HIDRÓLISE (SEM ÁCIDO) E TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADOS SOB ATMOSFERA INERTE

6.3.1. METODOLOGIA

Inicialmente preparou-se uma solução de 1,03 g do precursor $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (1,43 mmol) em 31 mL de tolueno e 62 mL de 2-propanol. Adicionou-se a esta solução 31 mL de água previamente desaerada, o que levou à formação de uma suspensão marrom, que foi aquecida a 55°C. Alguns minutos após o início da reação, pôde-se notar que a suspensão reacional apresentava-se branca. Após 20 h de aquecimento, a fase inferior (mais densa) da mistura tornou-se alaranjada, enquanto o sobrenadante manteve-se incolor. Após 50 h de reação, o sol (alaranjado) foi secado sob vácuo, gerando um sólido marrom (**NI55/SA**). Diferentes alíquotas de **NI55/SA** foram submetidas a tratamento térmico sob fluxo de argônio a 300 (**NI300/SA**), 500 (**NI500/SA**), 700 (**NI700/SA**) e 1000°C (**NI1000/SA**) por 2 h. Nos códigos dos produtos, a sigla **SA** enfatiza que o experimento foi conduzido “sem ácido” (sem catalisador). As demais letras e números têm o mesmo significado que nos métodos **3** e **4** (itens 6.1.1. e 6.2.1).



ESQUEMA 8. Fluxograma do processamento sol-gel do complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ através do método 5.

6.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises dos sólidos **NI55-1000/SA** por DRX de pó e espectroscopia Raman (Figuras 43 e 44, respectivamente) são muito similares aos das amostras obtidas com HCl como catalisador (Método 4). Novamente, a 55°C foi gerada uma mistura de anatase e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A presença de bandas características da

hematita (em torno de 250 cm^{-1}) no espectro Raman de **NI55/SA** pode ser atribuída à conversão da espécie $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em hematita promovida pela energia do *laser*, mesmo empregando-se a menor potência de “laser” permitida pelo espectrofotômetro Raman (1mW), o que evidencia que este processo ocorre em condições brandas. Na faixa de $300\text{-}500^\circ\text{C}$ foram registrados picos de difração e bandas de espalhamento atribuídos à hematita e à anatase; a 700°C à hematita, anatase e rutila. Já a 1000°C , embora o espectro Raman apresente apenas bandas atribuídas a pseudobruquita e rutila, o difratograma de raios-X de **NI1000/SA** contém, além dos picos característicos desses dois óxidos, um sinal adicional em $2\theta = 26,3^\circ$ atribuído à presença de SiO_2 (quartzo) na amostra. Isso pode dever-se a uma contaminação do sólido pela graxa de silicone empregada na vedação das juntas esmerilhadas da vidraria de Schlenk. Esta graxa, que é constituída de sílica amorfa, polidimetil-siloxano e dimetilsiloxano hidroxilado, é solúvel em tolueno, o solvente utilizado tanto na preparação do precursor de fonte única quanto no processamento sol-gel.

Portanto, os métodos **4** e **5** apresentaram resultados semelhantes, exceto pela formação de SiO_2 a 1000°C . Com base nos resultados obtidos em todos os métodos, pode-se afirmar que variações nas condições experimentais do processamento sol-gel, como atmosfera de processamento e tratamento térmico, têm influência significativa sobre os materiais produzidos a partir do precursor de fonte única $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (Esquemas 4 e 9).

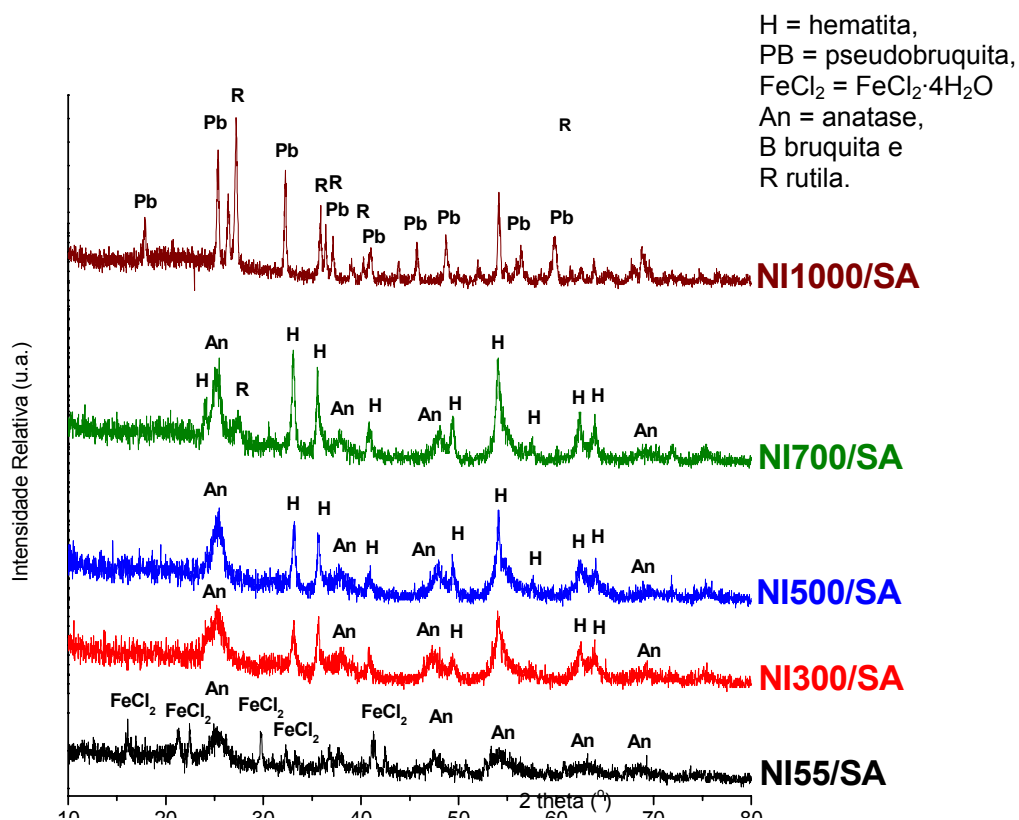


FIGURA 43. Difratomogramas de raios-X registrados para NI55-1000/SA.

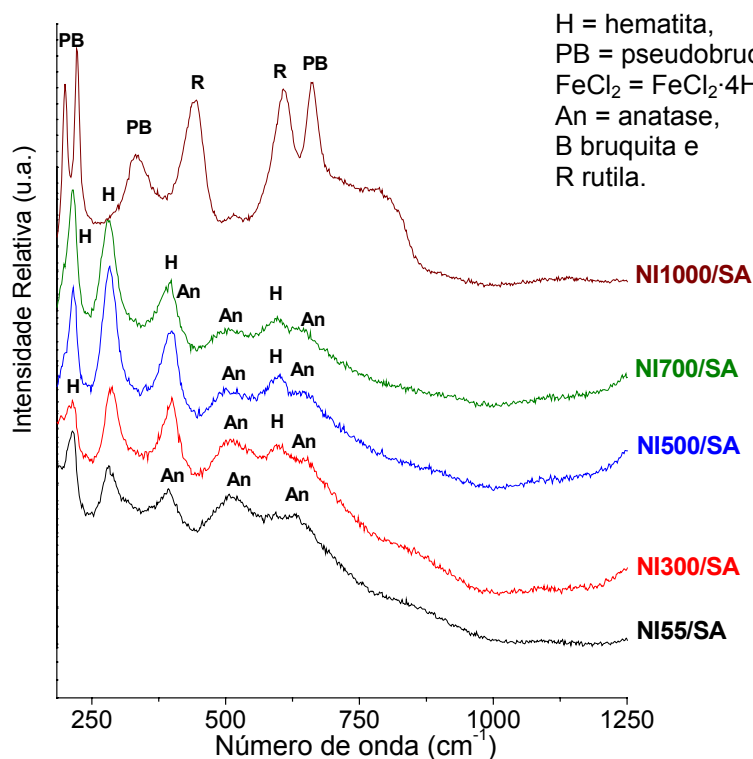
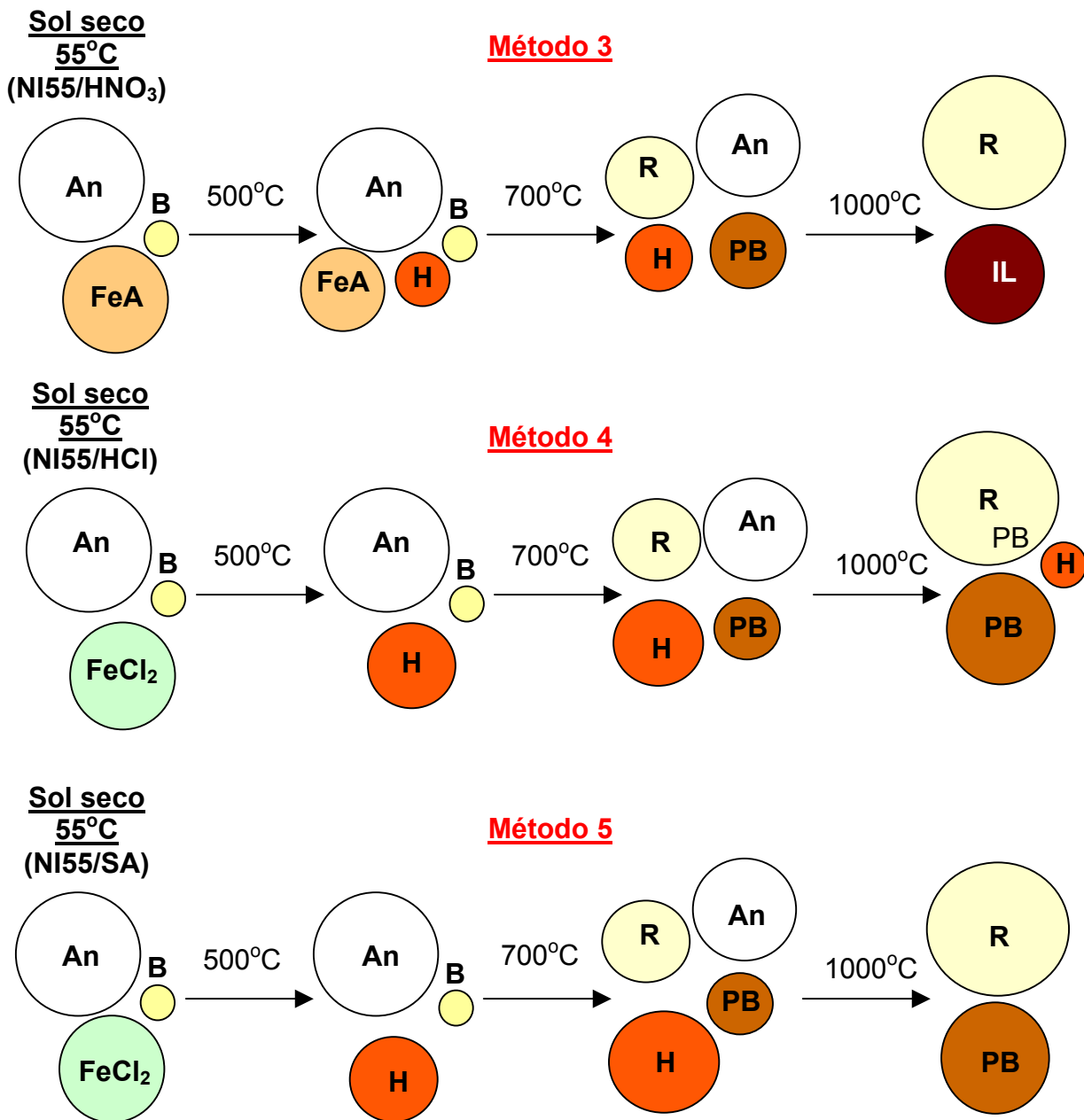


FIGURA 44. Espectros Raman registrados para NI55-1000/SA.



ESQUEMA 9. Representação das transformações observadas nos sólidos provenientes do processamento sol-gel de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr})_9\}]$ pelos métodos 3 a 5. An indica anatase, B bruquita, R rutila, PB pseudobruquita, H hematita, FeA óxido de ferro amorfo e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Os tamanhos dos círculos representam, qualitativamente, as variações nas proporções dos diferentes óxidos nos sólidos.

CAPÍTULO 7 - ANÁLISES POR MEV/EDS DOS SÓLIDOS OBTIDOS A PARTIR DE $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ SOB ATMOSFERA INERTE (MÉTODOS 3 A 5)

De acordo com os resultados descritos e discutidos no capítulo 6, a realização tanto do processamento sol-gel de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ quanto dos tratamentos térmicos sob atmosfera inerte levou a uma redução pouco comum do Fe^{III} a Fe^{II} a 1000°C no método **3**. Com a finalidade de se avaliar este comportamento, bem como determinar a natureza do agente redutor, decidimos realizar uma análise elementar por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS), incluindo as dosagens dos teores de carbono, nas amostras obtidas a partir do método **3** a 55°C e das amostras tratadas a 1000°C nos métodos **3** a **5** (tratamentos térmicos sob atmosfera inerte). Os resultados estão descritos a seguir.

7.1. SÓLIDOS PROCESSADOS E SUBMETIDOS A TRATAMENTO TÉRMICO SOB ATMOSFERA INERTE – NI1000/ HNO_3 , NI1000/ HCl E NI1000/SA

7.1.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA

As Figuras 45 a 47 reúnem algumas micrografias obtidas para as amostras **NI55/ HNO_3** , **NI700/ HNO_3** e **NI1000/ HNO_3** , respectivamente. Nestes casos, os sólidos não receberam deposição de carbono, pois se pretendia determinar o teor desse elemento nas amostras. Em decorrência disso, a qualidade das micrografias

apresentadas nas Figuras 46 a 48 é relativamente baixa (baixa condutividade da amostra). O problema foi superado posteriormente pela metalização dos sólidos com $\text{Au}_{(s)}$, o que levou à obtenção das micrografias apresentadas nas demais figuras.

Os resultados obtidos para os sólidos gerados pelo método **3** são similares àqueles provenientes dos métodos **1** e **2** (Capítulo 5). Podemos observar, através das micrografias, que estas três amostras (**NI55/HNO₃**, **NI700/HNO₃** e **NI1000/HNO₃**) contêm grandes aglomerados, mais ou menos compactos, constituídos de partículas menores que $1\mu\text{m}$ (Figuras 45, 46 e 47, respectivamente).

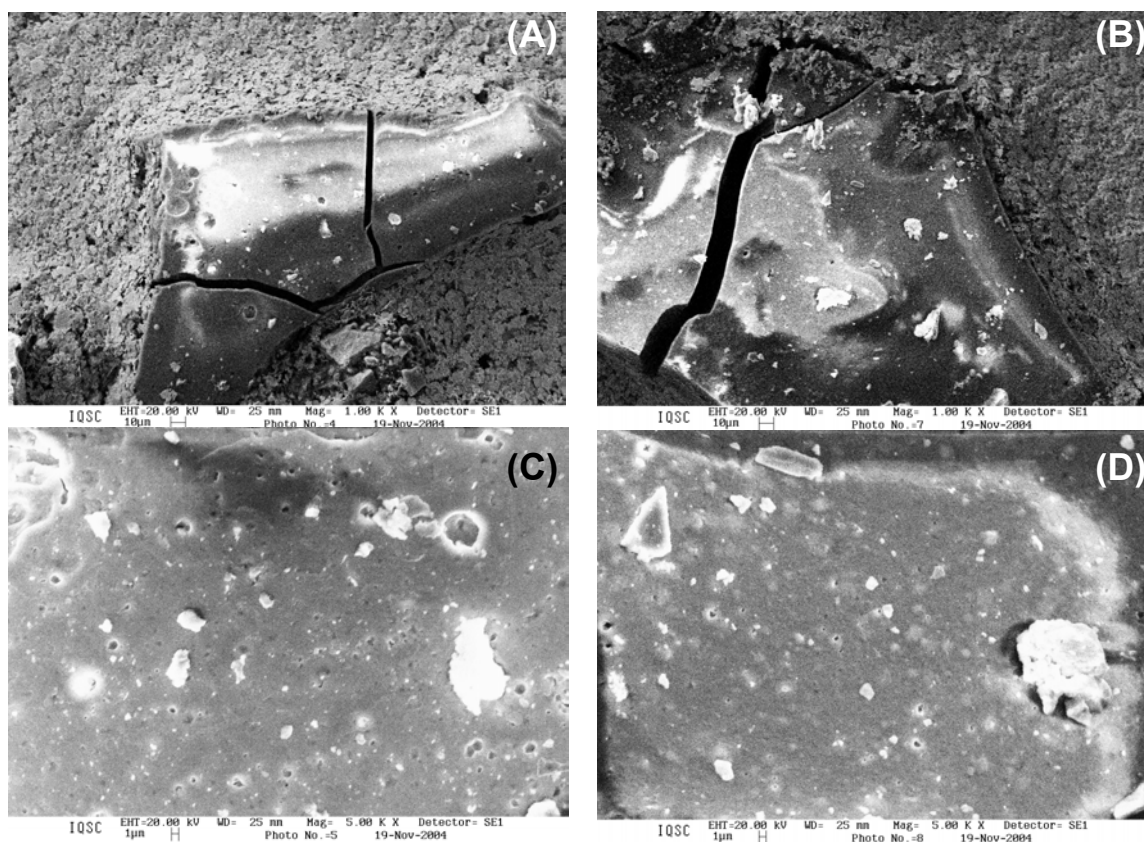


FIGURA 45. Micrografias de **NI55/HNO₃**: (a) e (b) grãos representativos da amostra; (c) e (d) magnificação da superfície dos grãos apresentados em (a) e (b).

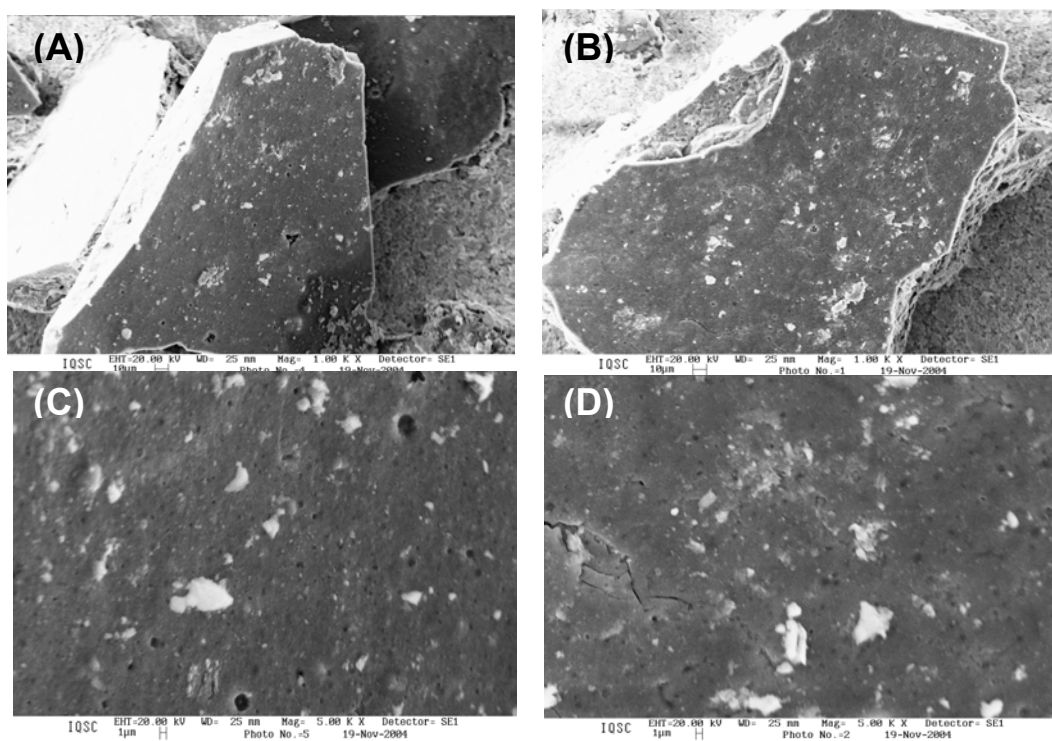


FIGURA 46. Imagens MEV de **NI700/HNO₃**: (a) e (b) grãos representativos da amostra; (c) e (d) magnificação da superfície dos grãos apresentados em (a) e (b).

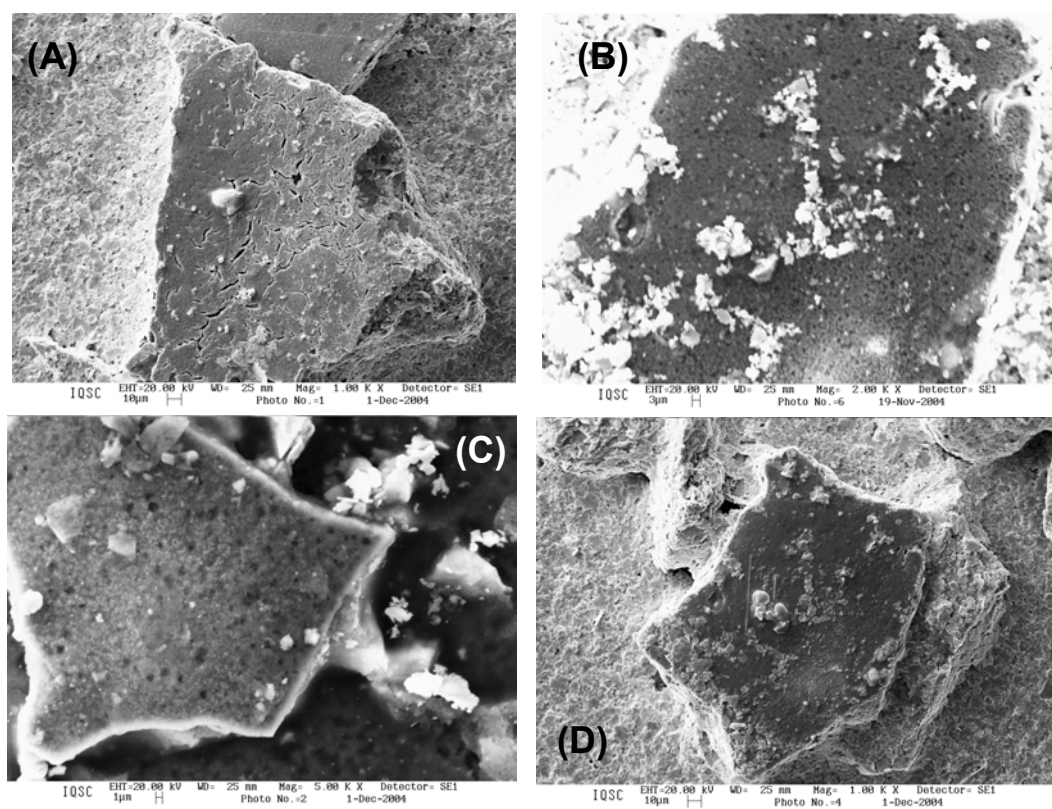


FIGURA 47. Imagens MEV de **NI1000/HNO₃**: grãos representativos da amostra.

Para as amostras **NI1000/HCl** e **NI1000/SA** (Figuras 48 e 49, respectivamente) um comportamento similar foi observado, sendo que **NI1000/SA** apresenta grãos bastante compactos.

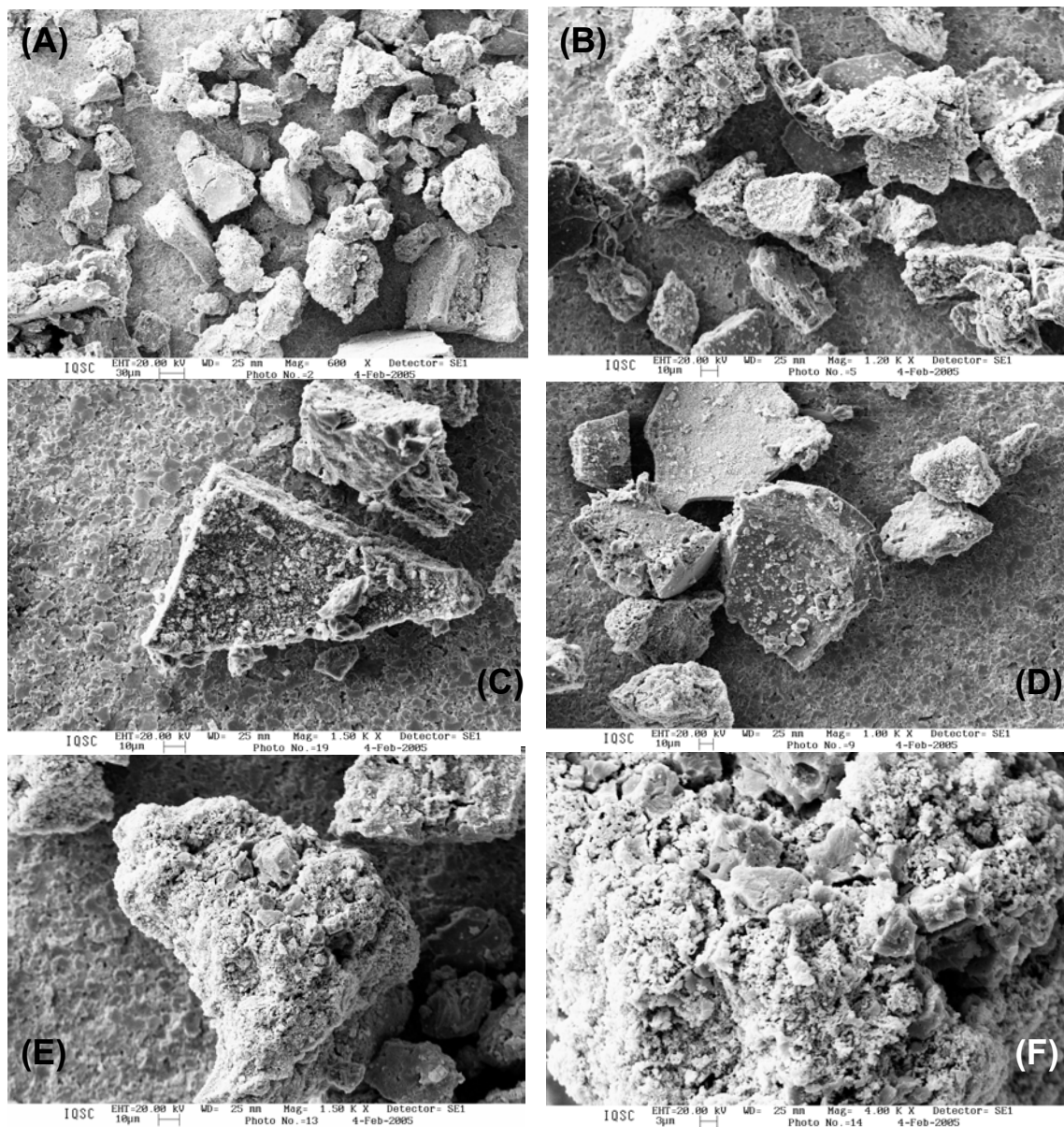


FIGURA 48. Imagens MEV de **NI1000/HCl**: (a)-(e) focalizam grãos representativos da amostra; (f) magnificação da superfície do grão apresentado em (e).

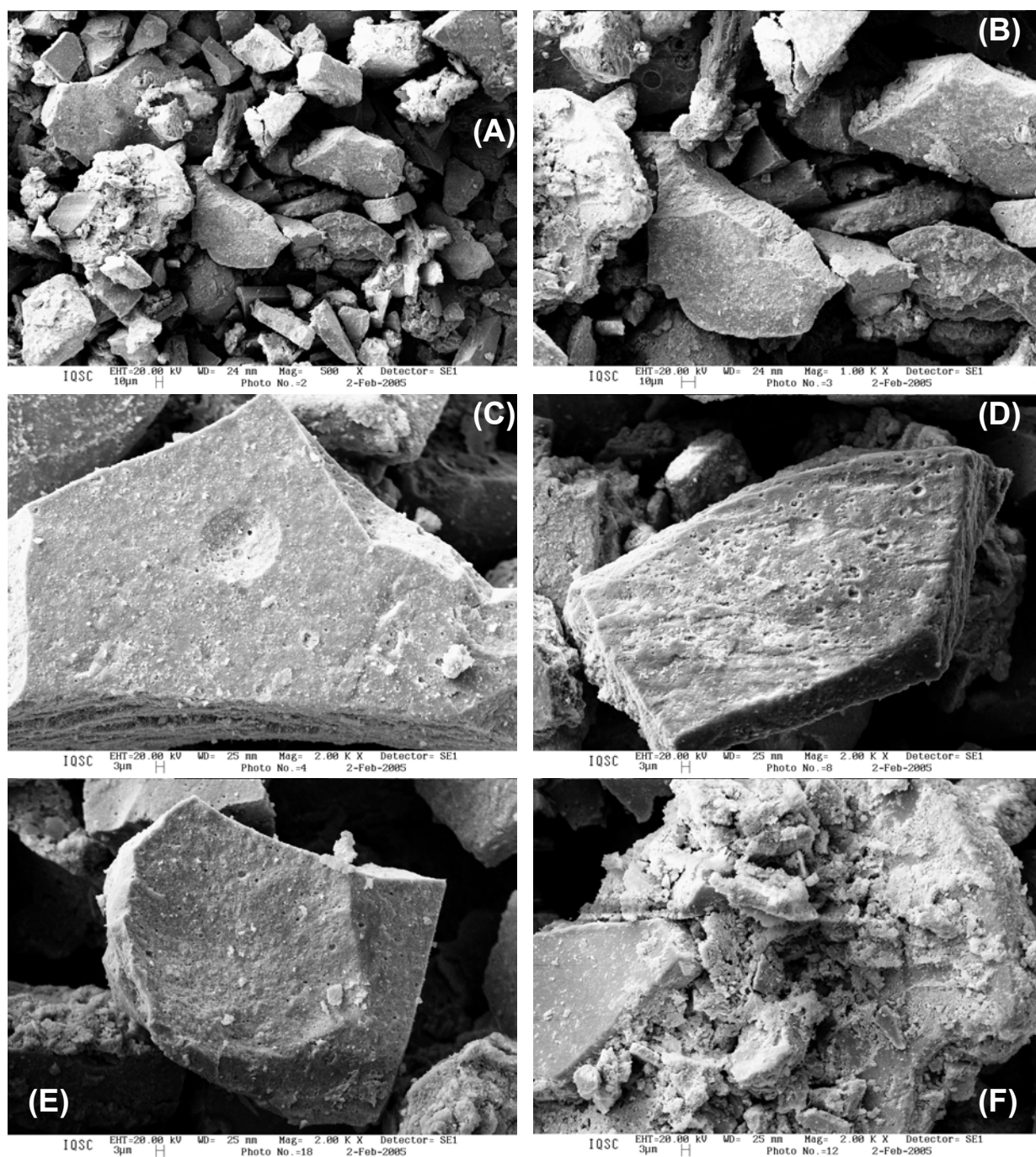


FIGURA 49. Imagens MEV de NI1000/SA: (a)-(e) focalizam grãos representativos da amostra; (f) magnificação da superfície de um dos grãos apresentado em (a).

7.1.2. ANÁLISE DOS SÓLIDOS NI POR ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X (EDS)

Para que pudéssemos estudar a redução do Fe^{III} a Fe^{II} que ocorreu na amostra **NI1000/HNO₃**, decidimos incluir a dosagem de carbono nas análises de todas as amostras **NI** por EDS, uma vez que este elemento poderia ter agido como agente redutor do ferro(III). Os resultados obtidos para **NI55/HNO₃** e **NI1000/HNO₃** são apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. Na Tabela 13 não é calculada a formulação empírica do material contido nos grãos porque não se sabe, com precisão, que óxido de ferro está presente no sólido.

TABELA 13. Composição experimental, revelada por EDS, da amostra **NI55/HNO₃**.

Óxidos presentes: TiO_2 (anatase) e um óxido de ferro amorfo.

NI55/HNO₃	% Atômica Experimental				Proporções Atômicas		
	O	Ti	Fe	C	O	Ti	Fe
Grão 1	61,96	27,72	10,30	^a	6,00	2,69	1
Grão 1 ^b	63,18	26,93	9,90	8,78	6,38	2,72	1
Grão 2	71,61	20,60	7,79	^a	9,19	2,64	1
Grão 2 ^b	73,30	19,43	7,27	12,44	10,10	2,67	1
Grão 3	77,18	13,85	8,97	^a	8,60	1,54	1
Grão 3 ^b	79,71	12,39	7,90	17,48	10,10	1,57	1
Teor médio	71,16	20,15	8,69	12,90	8,39	2,31	1
Desvio padrão	7,25	6,39	1,24	4,36	1,80	0,60	—

^a Dosagem de C não realizada (elemento excluído no processamento quantitativo dos espectros EDS);

^b A soma dos teores de O, Ti e Fe foi normalizada para 100% (excluindo o teor de carbono) para permitir a comparação com as demais amostras.

TABELA 14. Composição experimental, revelada por EDS, da amostra **NI1000/HNO₃** (óxidos presentes: ilmenita e rutila).

Amostra	% Atômica Experimental				Proporções Atômicas			Formulação aproximada (^c)
	O	Ti	Fe	C	O	Ti	Fe	
NI1000/HNO₃								
Grão 1 ^b	66,36	22,53	11,11	22,83	5,98	2,03	1	FeTiO ₃ ·1TiO ₂
Grão 1	62,84	24,85	12,31	^a	5,10	2,02	1	FeTiO ₃ ·1TiO ₂
Grão 2 ^b	67,42	29,58	3,00	39,43	22,50	9,87	1	FeTiO ₃ ·9TiO ₂
Grão 2	60,95	35,43	3,62	^a	16,80	9,79	1	FeTiO ₃ ·9TiO ₂
Grão 3 ^b	53,52	39,33	7,15	43,37	7,48	5,50	1	FeTiO ₃ ·4TiO ₂
Grão 3	43,62	47,62	8,76	^a	4,98	5,44	1	FeTiO ₃ ·4TiO ₂
Grão 4 ^b	73,92	24,84	1,24	38,00	59,50	20,0	1	FeTiO ₃ ·19TiO ₂
Grão 4	68,70	29,77	1,53	^a	44,90	19,50	1	FeTiO ₃ ·19TiO ₂
Grão 5 ^b	58,86	28,00	13,13	34,29	4,48	2,13	1	FeTiO ₃ ·1TiO ₂
Grão 5	51,54	32,88	15,58	^a	3,31	2,11	1	FeTiO ₃ ·1TiO ₂
Grão 6 ^b	46,19	32,27	21,54	0,83	2,14	1,50	1	2FeTiO ₃ ·1TiO ₂
Grão 7 ^b	48,76	30,81	20,43	15,20	2,39	1,51	1	2FeTiO ₃ ·1TiO ₂
Grão 8 ^b	48,28	32,56	19,16	18,70	2,52	1,70	1	3FeTiO ₃ ·2TiO ₂
Grão 9 ^b	46,33	48,53	5,14	13,30	9,01	9,44	1	FeTiO ₃ ·9TiO ₂
Grão 10 ^b	66,51	28,67	4,82	14,90	13,8	5,95	1	FeTiO ₃ ·5TiO ₂
Grão 11	70,46	24,61	4,92	^a	14,3	5,0	1	FeTiO ₃ ·4TiO ₂
Grão 12 ^b	63,77	26,77	9,45	5,00	6,74	2,83	1	FeTiO ₃ ·2TiO ₂
Grão 12 ^b	63,64	26,91	9,45	5,20	6,73	2,85	1	FeTiO ₃ ·2TiO ₂
Teor médio	58,98	31,44	9,58	12,74	6,16	3,28	1	FeTiO₃·2TiO₂
Desvio padrão	9,57	7,34	6,39	8,97	15,5	5,74	—	

^a Dosagem de C não realizada (elemento excluído no processamento quantitativo dos espectros EDS);

^b A soma dos teores de O, Ti e Fe foi normalizada para 100% (excluindo o teor de carbono) para permitir a comparação com as demais amostras;

^c Considerando que todo o ferro foi convertido em ilmenita e que o oxigênio não é elemento limitante.

Podemos observar que tanto a amostra secada a 55°C quanto a tratada termicamente a 1000°C apresentam quantidades significativas (cerca de 13 %) de carbono. Este resultado sugere que, quando todo o processamento do precursor (e dos óxidos formados) é conduzido sob atmosfera inerte, pelo menos parte da matéria orgânica (solvente e produtos de hidrólise) permanece no sistema e leva à formação de carbono elementar. Este por sua vez, em alta temperatura (1000°C), pode ter reduzido o ferro(III) presente nos sólidos. É interessante observar ainda que, tanto em **NI55/HNO₃** quanto em **NI1000/HNO₃**, os teores médios de carbono são bem superiores aos de ferro, o que é compatível com a redução praticamente completa de todo o ferro(III) presente a 1000°C, como observado em **NI1000/HNO₃**.

Os resultados das análises por EDS também revelam que os materiais obtidos sob atmosfera inerte pelo método **3** apresentam uma heterogeneidade significativa na distribuição elementar quando comparados com os sólidos **AA1000** e **NA1000** (Capítulo 5). Isso porque a formulação aproximada, calculada a partir dos teores empíricos, é diferente em cada um dos grãos. Podemos observar, por exemplo, a presença de grãos em **NI1000/HNO₃** (Tabela 14) contendo 2, 4, 5, 9 e até 19 equivalentes de TiO₂ para cada equivalente de FeTiO₃. Ou seja, os diferentes elementos não estão distribuídos de maneira uniforme na amostra. Este é um resultado intrigante, visto que, como estamos utilizando um precursor de fonte única, seria esperada a ocorrência de homogeneidade submicrométrica nos materiais sólidos, como nos casos anteriores de processamento sol-gel (e/ou tratamento térmico) realizados ao ar (Capítulo 5). Para reunir mais informações que possibilitem uma análise mais global deste efeito, decidimos conduzir

análises semelhantes por EDS nos sólidos **NI1000/HCl** e **NI1000/SA**. Os resultados são apresentados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente.

De forma análoga à observada para a amostra **NI1000/HNO₃**, os resultados obtidos para **NI1000/HCl** e **NI1000/SA** revelam uma heterogeneidade significativa na distribuição elementar nos sólidos, especialmente quando esses dados são comparados com os descritos no capítulo 5 para os produtos dos métodos **1** e **2**, **AA1000** e **NA1000**. Em **NI1000/HCl** foram detectados grãos contendo apenas Fe_2TiO_5 e grãos contendo 1, 2 ou 3 equivalentes de TiO_2 para cada equivalente de Fe_2TiO_5 . Já para **NI1000/SA**, foram detectados grãos contendo 2 ou 3 equivalentes de TiO_2 para cada equivalente de Fe_2TiO_5 .

TABELA 15. Composição experimental, revelada por EDS, da amostra **NI1000/HCl**.

Óxidos presentes: pseudobruquita e rutila.

Amostra NI1000/HCl	% Atômica Experimental				Proporções Atômicas			Formulação aproximada (°)
	O	Ti	Fe	C	O	Ti	Fe	
Coleção 1	48,82	25,71	25,47	^a	1,92	1,01	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Coleção 2	53,94	24,03	22,03	^a	2,45	1,09	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Coleção 3	46,67	19,00	34,33	^a	2,46	1	1,81	Fe ₂ TiO ₅
Coleção 4 ^b	57,51	21,38	21,11	1,72	2,72	1,01	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Coleção 4	56,89	21,70	21,42	^a	2,66	1,01	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Coleção 5 ^b	53,52	24,82	21,66	2,61	2,47	1,15	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Coleção 5	52,89	25,16	21,95	^a	2,41	1,15	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 1 ^b	57,68	20,75	21,57	1,74	2,78	1	1,04	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 1	57,22	20,97	21,82	^a	2,73	1	1,04	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 2	45,72	33,63	20,65	^a	2,21	1,63	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 3 ^b	55,53	20,55	23,93	4,13	2,70	1	1,16	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 3	54,45	21,00	24,55	^a	2,59	1	1,17	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 4	45,12	18,26	36,62	^a	2,47	1	2,01	Fe ₂ TiO ₅
Grão 5 ^b	49,80	24,65	25,55	0,17	2,02	1	1,04	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 5	49,70	24,70	25,60	^a	2,01	1	1,04	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 6 ^b	60,07	27,75	12,18	6,33	4,93	2,28	1	Fe ₂ TiO ₅ ·3TiO ₂
Grão 6	58,56	28,78	12,66	^a	4,63	2,27	1	Fe ₂ TiO ₅ ·3TiO ₂
Grão 7 ^b	58,77	17,87	23,35	4,82	3,29	1	1,31	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 7	57,64	18,40	23,96	^a	3,13	1	1,30	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 8 ^b	48,50	14,30	37,20	6,47	3,39	1	2,60	3Fe ₂ TiO ₅ ·2Fe ₂ O ₃
Grão 8	51,47	13,50	35,03	^a	3,81	1	2,60	3Fe ₂ TiO ₅ ·2Fe ₂ O ₃
Grão 9 ^b	46,43	18,90	34,67	3,06	2,46	1	1,83	Fe ₂ TiO ₅
Grão 9	45,65	19,20	35,15	^a	2,38	1	1,83	Fe ₂ TiO ₅
Grão 10 ^b	55,92	22,91	21,17	4,86	2,64	1,08	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 10	54,84	23,46	21,70	^a	2,53	1,08	1	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 11 ^b	49,42	21,50	29,08	7,34	2,30	1	1,35	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 11	52,21	20,34	27,45	^a	2,57	1	1,35	Fe ₂ TiO ₅ ·1TiO ₂
Grão 12 ^b	48,51	13,98	37,51	2,33	3,47	1	2,68	3Fe ₂ TiO ₅ ·2Fe ₂ O ₃
Grão 12	47,94	14,11	37,95	^a	3,40	1	2,69	3Fe ₂ TiO ₅ ·2Fe ₂ O ₃
Grão 13 ^b	58,22	24,38	17,40	5,22	3,35	1,40	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 13	57,16	25,00	17,84	^a	3,20	1,40	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Teor médio	52,80	21,63	25,57	3,91	2,84	1,15	1,38	Fe₂TiO₅·1TiO₂
Desvio padrão	4,65	4,53	7,21	2,16	0,7	0,33	0,57	

^a Dosagem de C não realizada (elemento excluído no processamento quantitativo dos espectros EDS);^b A soma dos teores de O, Ti e Fe foi normalizada para 100% (excluindo o teor de carbono) para permitir a comparação com as demais amostras;^c Considerando que todo o ferro foi convertido em Fe₂TiO₅ e que o oxigênio não é elemento limitante.

TABELA 16. Composição experimental, revelada por EDS, da amostra **NI1000/SA**.

Amostra	% Atômica Experimental				Proporções Atômicas			Formulação aproximada ^(c)
	O	Ti	Fe	C	O	Ti	Fe	
NI1000/SA								
Coleção 1	58,70	25,98	15,33	^a	3,83	1,69	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 1	59,14	25,60	15,26	^a	3,88	1,68	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 2	48,93	31,76	19,31	^a	2,53	1,64	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 2	49,32	31,36	19,32	^a	2,55	1,62	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 3	56,61	27,65	15,73	^a	3,60	1,76	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 3	57,02	27,32	15,66	^a	3,64	1,74	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 4	53,71	28,52	17,78	^a	3,02	1,60	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Coleção 4	52,23	29,33	18,44	^a	2,83	1,59	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 1 ^b	47,70	32,58	19,72	0,13	2,42	1,65	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 1 ^b	48,10	32,26	19,64	0,12	2,45	1,64	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 2 ^b	50,41	31,19	18,41	2,76	2,74	1,69	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 2 ^b	50,74	30,89	18,37	2,55	2,76	1,68	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 3 ^b	73,37	15,27	11,36	8,32	6,46	1,34	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 3 ^b	73,36	15,24	11,39	7,85	6,44	1,34	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 4 ^b	53,41	28,61	17,97	8,12	2,97	1,59	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 4 ^b	53,71	28,35	17,94	7,50	2,99	1,58	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 5 ^b	63,66	23,92	12,42	1,73	5,12	1,93	1	Fe ₂ TiO ₅ ·3TiO ₂
Grão 5 ^b	64,19	23,47	12,34	1,42	5,20	1,90	1	Fe ₂ TiO ₅ ·3TiO ₂
Grão 6 ^b	68,22	18,15	13,63	12,17	5,01	1,33	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 6 ^b	68,25	18,06	13,69	11,19	4,99	1,32	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 7 ^b	72,16	17,41	10,43	17,86	6,92	1,67	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 7 ^b	72,35	17,13	10,52	13,43	6,87	1,63	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 8 ^b	44,39	33,90	21,72	0,20	2,04	1,56	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 8 ^b	44,69	33,64	21,67	0,19	2,06	1,55	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 9 ^b	54,60	29,28	16,12	0,62	3,39	1,82	1	Fe ₂ TiO ₅ ·3TiO ₂
Grão 9 ^b	54,98	28,96	16,06	0,56	3,42	1,80	1	Fe ₂ TiO ₅ ·3TiO ₂
Grão 10 ^b	46,91	32,85	20,25	6,48	2,32	1,62	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 10 ^b	47,36	32,44	20,19	5,89	2,35	1,61	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 12 ^b	63,47	20,91	15,62	10,21	4,06	1,34	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 12 ^b	63,58	20,80	15,62	9,50	4,07	1,33	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 13 ^b	42,04	36,05	21,91	13,90	1,92	1,65	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 13 ^b	42,43	35,71	21,85	12,92	1,94	1,63	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 14 ^b	43,42	35,50	21,08	6,99	2,06	1,68	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Grão 14 ^b	43,86	35,13	21,01	6,43	2,09	1,67	1	Fe ₂ TiO ₅ ·2TiO ₂
Teor médio	55,50	27,51	16,99	6,50	3,56	1,61	1	Fe₂TiO₅·2TiO₂
Desvio padrão	9,67	6,33	3,51	5,17	1,49	0,16		

^a Dosagem de C não realizada (elemento excluído no processamento quantitativo dos espectros EDS);^b A soma dos teores de O, Ti e Fe foi normalizada para 100% (excluindo o teor de carbono) para permitir a comparação com as demais amostras;^c Considerando que todo o ferro foi convertido em Fe₂TiO₅ e que o oxigênio não é elemento limitante.

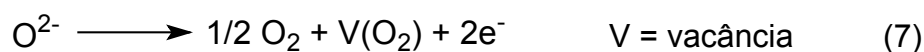
De acordo com estes resultados, dois fatores podem ter levado à obtenção de materiais submicrometricamente heterogêneos nos métodos **3 a 5**: a presença de carbono e a utilização de atmosfera inerte, sendo que o primeiro fator está diretamente relacionado com o segundo. Sob atmosfera inerte, a matéria orgânica presente nos sólidos secados a 55°C (proveniente de grupos alcóxido não-hidrolisados e moléculas de solvente adsorvidas nas partículas) não é completamente eliminada no decorrer dos tratamentos térmicos. Como no precursor molecular os centros de titânio são coordenados a seis grupos *isopropóxido* e o ferro a apenas quatro desses grupos e um cloreto, pode-se esperar que os grupamentos orgânicos remanescentes nos sólidos estejam associados predominantemente ao titânio. A detecção de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nas amostras **NI55/HCl** e **NI55/AS** (secadas a 55°C) dá suporte a essa proposta. O carbono associado ao titânio pode diminuir a cinética de reação do íon metálico, inibindo as conversões de fase do TiO_2 e a reação com o ferro para a formação do óxido misto. Isso levaria a transformações com velocidades distintas para os diferentes metais e poderia resultar na heterogeneidade composicional detectada nas amostras.

Este mecanismo proposto para a segregação elementar é corroborado pelos resultados das análises por EDS (Tabelas 15 a 17). A amostra **NI1000/HNO₃**, que contém o maior teor de carbono (12,74 %), é significativamente mais heterogênea que **NI1000/HCl** e **NI1000/SA**, que apresentam 3,91 e 6,50 % de carbono, respectivamente (ver colunas das Formulações Aproximadas nas Tabelas 15 a 17). Assim, os teores mais altos de carbono parecem estar relacionados com as maiores discrepâncias na distribuição elementar. Coerentemente, a conversão de fase anatase-rutila do TiO_2 foi mais lenta nas amostras **NI55-1000/HNO₃**, **NI55-1000/HCl** e **NI55-1000/SA** comparada

com o observado nos sólidos **AA55-1000** e **NA55-1000**, estes obtidos após os tratamentos térmicos ao ar. Nas amostras **NI**, a anatase ainda foi detectada a 700°C, enquanto nos sólidos AA e NA o TiO₂ já tinha sido convertido em rutila nesta temperatura (Figuras 10, 16, 36, 40 e 43).

As Tabelas 16 e 17 evidenciam ainda um outro resultado interessante. Os teores experimentais de oxigênio, principalmente nas amostras **NI1000/HCl** e **NI1000/SA**, encontram-se muito abaixo do esperado para as formulações propostas nas Tabelas, que foram calculadas considerando-se os metais como elementos limitantes. Isso indica a obtenção de sólidos não-estequiométricos, com uma deficiência significativa de oxigênio, nos procedimentos conduzidos sob atmosfera inerte. No processamento sol-gel, por exemplo, O₂ é incorporado à superfície das partículas quando grãos vizinhos coalescem. Como este efeito ocorre na superfície, pode-se esperar que em partículas pequenas ele seja mais significativo, pois neste caso a razão entre átomos de superfície e átomos de caroço é alta. Na presença de quantidade limitada de O₂, esse processo pode diferenciar os teores de oxigênio nos grãos. Além disso, de acordo com a literatura, tratamentos térmicos sob atmosfera inerte (baixa pO₂) geram vacâncias de oxigênio através da eliminação de O₂ e de elétrons (Equação 7).¹⁰⁴⁻

105



A obtenção de materiais não-estequiométricos neste trabalho é considerado um resultado muito interessante, visto que muitas das propriedades dos óxidos metálicos são geradas por defeitos do retículo e são dependentes da concentração

desses defeitos no sólido “bulk”. A ocorrência da não-estequiometria também poderia explicar a heterogeneidade observada nas amostras, pois as vacâncias de oxigênio no retículo dos óxidos (cargas negativas) podem influenciar as mobilidades dos cátions ferro e titânio nas amostras. Assim, como o titânio(IV) possui carga formal positiva maior e raio iônico menor que os do Fe^{III} , poder-se-ia esperar que a mobilidade do titânio nas regiões com maior concentração de defeitos fosse superior à do ferro, levando a uma segregação parcial desses elementos nos produtos.¹⁰⁶

CAPÍTULO 8 - PROCESSAMENTO SOL-GEL DE $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$

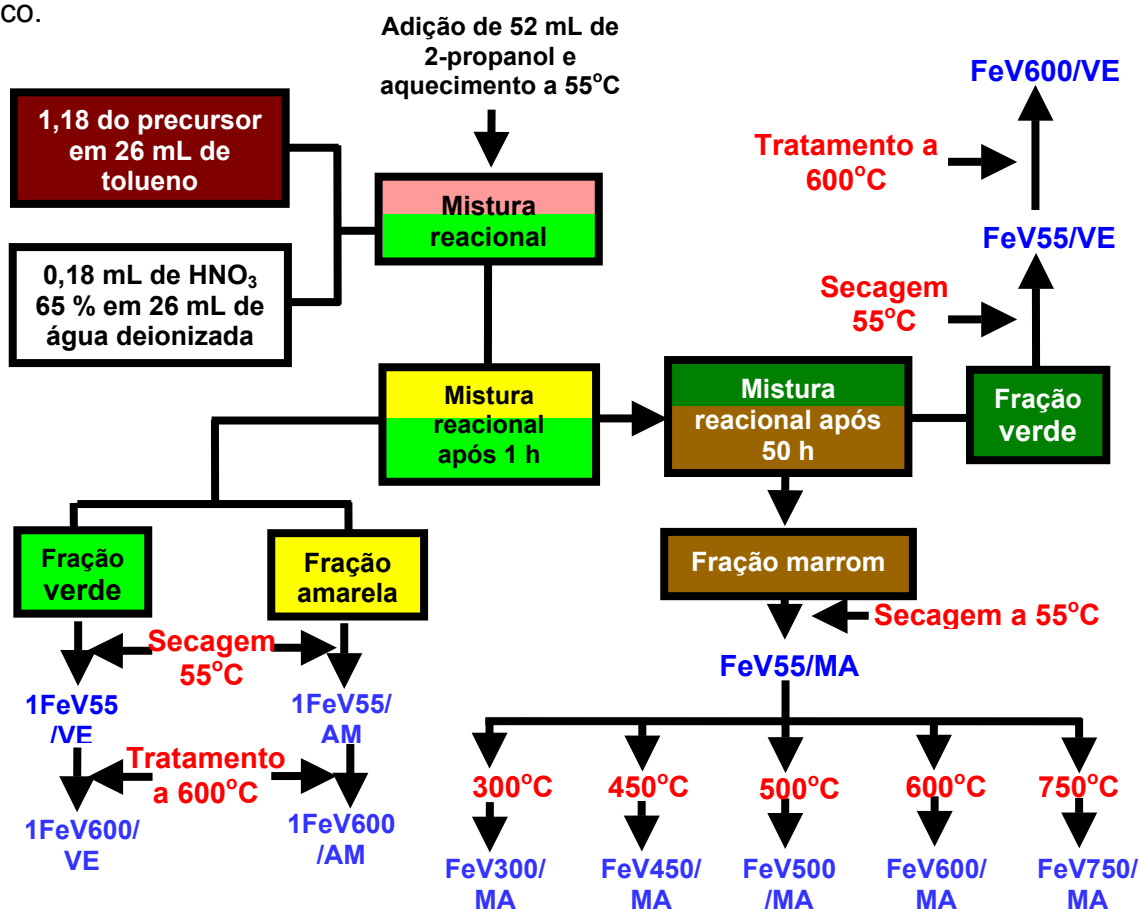
Este capítulo descreve os procedimentos e resultados das análises difratométricas, espectroscópicas, morfológicas e de EDS (as duas últimas ainda preliminares) dos produtos do processamento sol-gel do precursor de fonte única $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$.

8.1. METODOLOGIA

1,18 g de $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ (1,79 mmol) foram dissolvidos em 26 mL de tolueno, gerando uma solução violeta escura; esta foi adicionada a uma outra solução de HNO_3 65 % (0,18 mL) em 26 mL de água desaerada. Observou-se uma separação imediata de fases no meio reacional, com uma fase inferior verde clara e a superior vermelha clara. Em seguida, 52 mL de 2-propanol foram adicionados ao meio reacional para facilitar a mistura das fases e o sistema foi aquecido a 55°C . Após 1 h de reação, a mistura reacional voltou a apresentar duas fases distintas, a inferior verde e a superior amarela. Neste estágio foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada fase; as duas porções foram secadas separadamente a 55°C gerando sólidos marrom-avermelhados, **1FeV55/AM** e **1FeV55/VE** (Esquema 10). Em seguida, alíquotas desses sólidos foram tratadas a 600°C por 2 h.

Após 50 h de reação, a fase verde (inferior) da mistura reacional apresentava-se mais escura (verde musgo) e a fase superior marrom. Elas foram separadas por decantação e secadas a 55°C (Esquema 10). A fase marrom gerou o sólido **FeV55/MA**,

também marrom, enquanto a fase verde gerou um sólido verde escuro (**FeV55/VE**). Diferentes alíquotas de **FeV55/MA** foram tratadas a 300 (**FeV300/MA**), 450 (**FeV450/MA**), 500 (**FeV500/MA**), 600 (**FeV600/MA**) e 750°C (**FeV750/MA**) por 2 h. Analogamente, uma alíquota de **FeV55/VE** foi tratada a 600 °C (**FeV600/VE**) por 2 h. A sigla **FeV** indica materiais obtidos a partir do SSP de ferro e vanádio, o número 1 indica “amostras provenientes das alíquotas retiradas após 1 h de reação”, as siglas **AM**, **VE** e **MA** indicam as cores amarela, verde e marrom, respectivamente, das fases que deram origem aos sólidos e os números **55-750** correspondem às temperaturas do tratamento térmico.



ESQUEMA 10. Fluxograma do processamento sol-gel do complexo $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(HOPr^i)]$.⁵⁸

8.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.2.1. ANÁLISES DOS SÓLIDOS FeV55-750/MA, PROVENIENTES DA FRAÇÃO MARROM APÓS 50H DE REAÇÃO

Os difratogramas de raios-X registrados para os sólidos **FeV55-750/MA** (Figura 50) indicam que não houve formação de nenhum produto cristalino até 450°C. Já no sólido tratado a 500°C (**FeV500/MA**), observa-se o início da cristalização do óxido heterometálico $FeVO_4$ (triclínico) como a única fase cristalina presente na amostra. Nas amostras **FeV600/MA** e **FeV750/MA**, por sua vez, os picos atribuídos ao $FeVO_4$ triclínico tornam-se mais finos e definidos, devido ao aumento de cristalinidade e do tamanho de partícula com o aumento da temperatura.

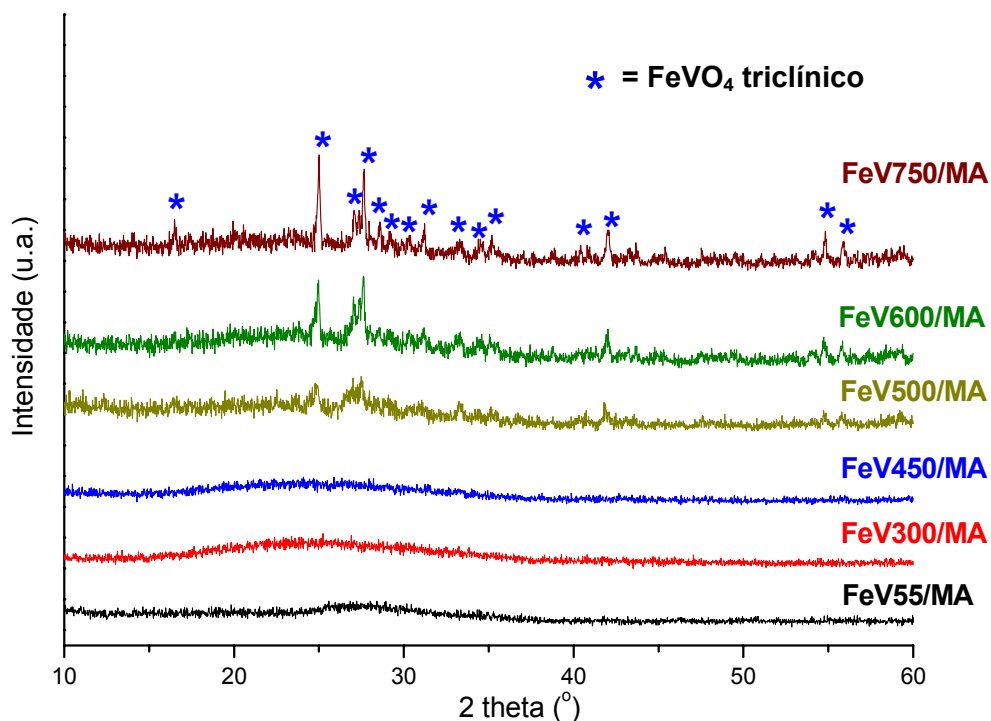


FIGURA 50. Difratogramas de raios-X registrados para os sólidos **FeV55-750/MA**.

Os resultados da análise por RPE estão de acordo com os dados de DRX (Figura 51). Os espectros dos sólidos tratados entre 450 e 750°C indicam a presença de Fe^{III} em ambiente cúbico. O alargamento de linha observado em todos os espectros de RPE (ΔH_{pp} entre 550 e 2090 G) resulta da interação magnética entre diferentes sítios de Fe^{III} e entre Fe^{III} e V^{IV} (estes residuais) no sólido, sendo maior em **FeV750/MA**, a amostra mais cristalina. No FeVO_4 triclinico, os átomos de ferro estão igualmente distribuídos em três sítios diferentes: dois octaedros distorcidos FeO_6 e uma bipirâmide trigonal distorcida FeO_5 . Os íons vanádio(V) estão localizados em sítios tetraédricos VO_4 , levemente distorcidos, e não são detectados por RPE por serem diamagnéticos.⁶³

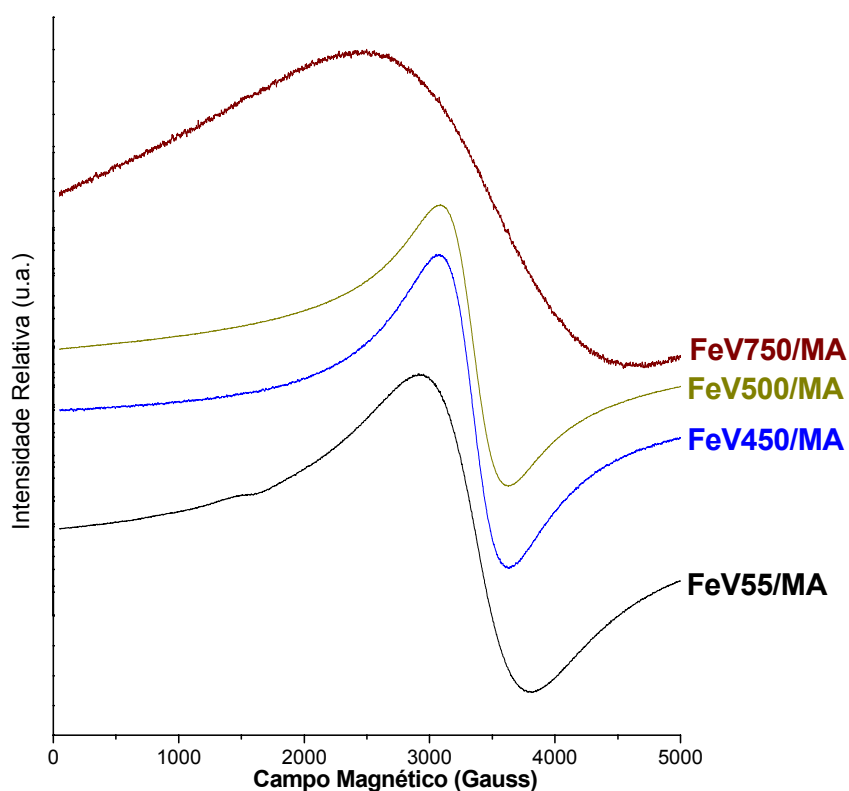


FIGURA 51. Espectros RPE (banda X, -198°C) registrados para os sólidos **FeV55-750/MA**.

Tridimensionalmente, os três sítios distintos de ferro e os sítios de ferro relacionados a estes pelo centro de simetria em $(1/2, 0, 0)$ juntam-se para formar uma cadeia duplamente dobrada de seis poliedros, que compartilham arestas formadas pelos átomos de oxigênio coordenados aos seis átomos de ferro. A Figura 52 mostra esta cadeia dupla projetada no plano a - b . Estas cadeias de ferro são então ligadas entre si por tetraedros de VO_4 levemente distorcidos, que compartilham vértices com até 4 poliedros dentro de uma única cadeia. No entanto, nenhum tetraedro VO_4 compartilha arestas com os poliedros da cadeia.¹⁰⁷

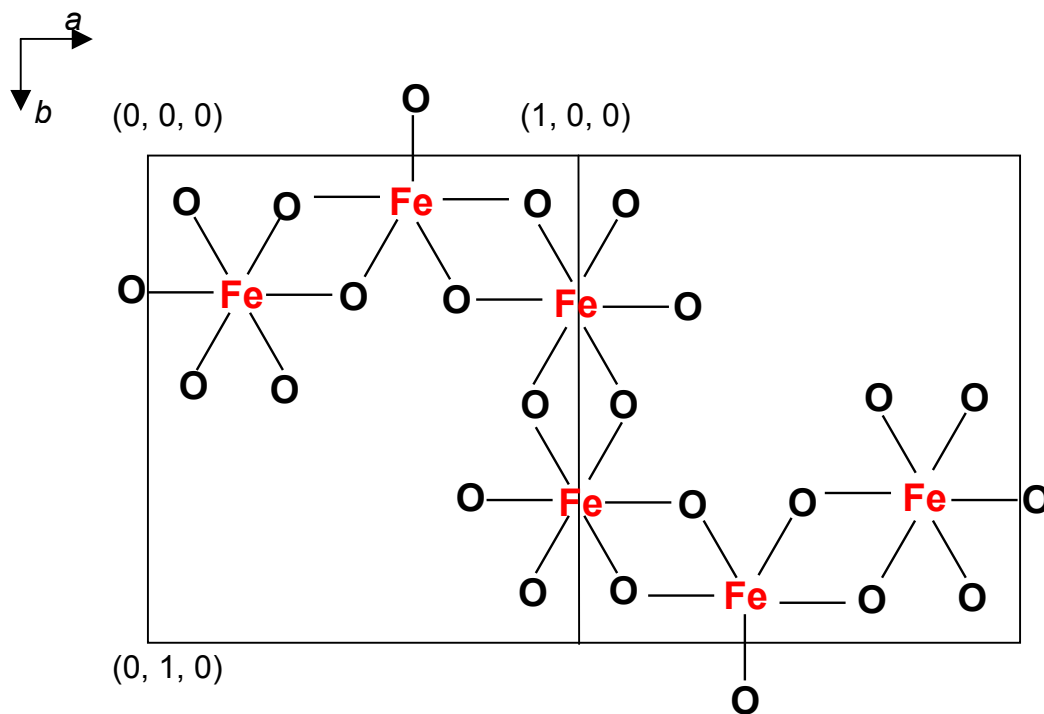


FIGURA 52. A cadeia duplamente dobrada de seis átomos de ferro no FeVO_4 projetada ao longo do plano a - b .¹⁰⁷

Os resultados das análises dos sólidos **FeV55-750/MA** por espectroscopias Raman e de IV-TF estão ilustrados nas Figuras 53 e 54 e na Tabela 17. Os espectros de bandas largas registrados para **FeV55-300/MA** devem-se à natureza amorfa ou pouco cristalina dos sólidos obtidos até 300°C. Bandas típicas atribuídas ao $FeVO_4$ triclinico começam a ser observadas nos espectros de **FeV450-500/MA**, evidenciando a temperatura de cristalização do óxido misto.^{64,108,109} É importante ressaltar que as análises por espectroscopias Raman e de IV-TF permitiram a detecção da presença de $FeVO_4$ já a 450°C, o que não ocorreu no DRX de pó (Figura 51) devido, possivelmente, à pequena quantidade do óxido cristalino em meio ao sólido amorfo. Finalmente, os espectros de **FeV600-750/MA** confirmam a obtenção do óxido heterometálico puro como o único constituinte da amostra, pois todas as bandas observadas podem ser inequivocamente atribuídas ao $FeVO_4$ triclinico (Tabela 17).^{64,108,109}

Os íons $VO_4^{3+}_{(aq)}$ apresentam 2 modos ativos no infravermelho: o totalmente simétrico localizado em 824 cm^{-1} (ν_1 , simetria A_1) e um modo assimétrico em 790 cm^{-1} (ν_3 , simetria F_3). No estado sólido, estas bandas se deslocam para regiões de frequências maiores e há o desdobramento da banda triplamente degenerada ν_3 devido às diferentes ligações V-O nos grupos VO_4 .¹⁰⁸ Neste contexto, em óxidos do tipo $M^{III}(Fe, Mg, Al, Cr)VO_4$, a presença de mais de três bandas na região do estiramento ν_3 é um indicativo do forte acoplamento entre os diferentes tetraedros VO_4 ao longo dos poliedros $M^{III}(Fe, Al, Cr)-O$ na célula unitária (*factor group splitting*), surgindo de uma interação dipolar entre certos modos dos grupamentos VO_4 e FeO_6 no retículo.¹⁰⁹

Os espectros de IV-TF dos sólidos **FeV500-600/MA** (Figura 53) apresentam 3 bandas dominantes em 912, 830 e 675 cm^{-1} provenientes do desdobramento dos estiramentos assimétricos ν_3 dos grupos VO_4 . Bandas fracas, sobrepostas a estas absorções dominantes, ocorrem devido ao *factor group splitting*. As bandas em 961 e 989 cm^{-1} são atribuídas ao modo ν_1 dos grupos VO_4 . A banda em 509 cm^{-1} é atribuída a um modo de deformação V-O-V sobreposto aos estiramentos Fe-O dos octaedros FeO_6 .¹⁰⁸

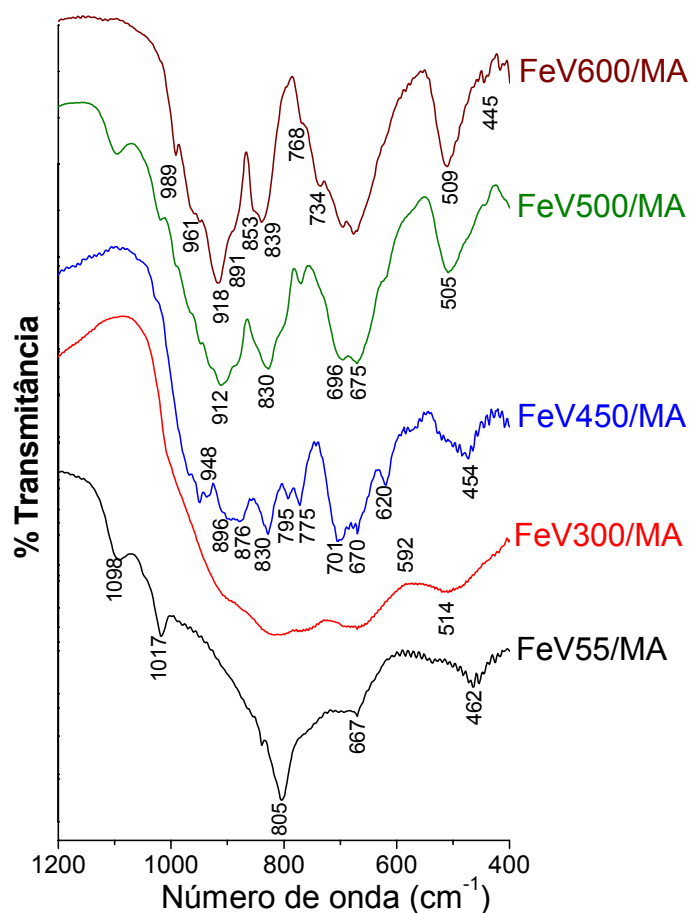


FIGURA 53. Espectros de IV-TF registrados para os produtos **FeV55-600/MA**.

Os espectros Raman (Figura 54) exibem características similares às dos espectros de IV-TF, revelando o desdobramento dos modos de vibração associados aos estiramentos V-O (914 cm^{-1}) e V-O...Fe (815 e 752 cm^{-1}) à medida que a temperatura de tratamento térmico varia de 55 a 750°C , como consequência da cristalização do $FeVO_4$. Os espectros Raman ressaltam, de forma mais clara que os de IV-TF, os efeitos da cristalização: por causa das interações entre grupos VO_4 não-equivalentes, o número de bandas V-O aumenta com o aumento no número de unidades VO_4 na célula unitária ($FeVO_4$ triclinico possui três fórmulas unitárias por célula).¹⁰⁹

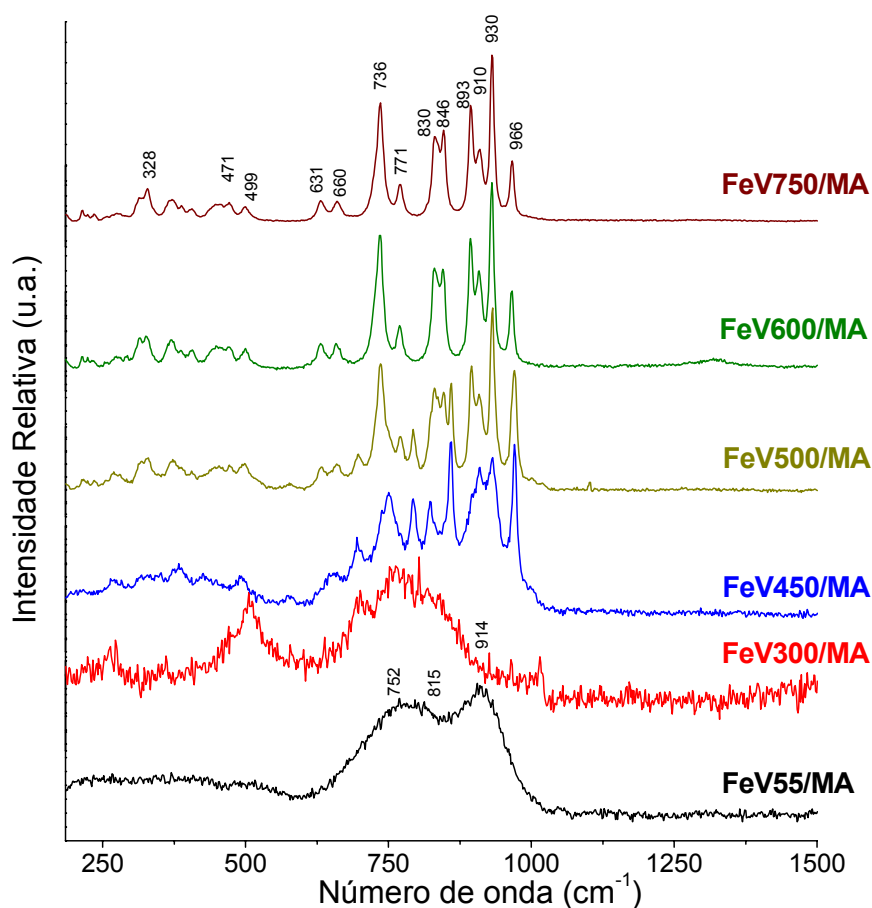


FIGURA 54. Espectros Raman registrados para os produtos **FeV55-750/MA**.

TABELA 17. Atribuição tentativa dos espectros Raman e de IV-TF registrados para **FeV600-750/MA**.^{64,108,109}

Região / Número de onda (cm⁻¹)	<i>Bandas IV-TF (cm⁻¹)</i>		
	Atribuição tentativa	FeV600-750/MA	Valores descritos para o FeVO₄ triclinico
I: 1050-880	$\nu(V-O)$ terminal	989; 961; 918; 891	990; 962; 918; 891
II: 880-700	$\nu(V-O \cdots Fe)$ em ponte	853, 839; 768; 734	854; 840; 766; 737
III: 700-550	$\nu(V-O \cdots Fe)$ e $\nu(V \cdots O \cdots Fe)$ em ponte	696; 675	690; 672
IV: < 550	$\delta(V-O-V)$ e $\nu(Fe-O)$	505; 445	512; 442
<i>Bandas Raman (cm⁻¹)</i>			
I: 1050-880	$\nu(V-O)$ terminal	966; 930; 910; 893	992; 964; 930; 905; 894
II: 880-700	$\nu(V-O \cdots Fe)$ em ponte	846; 830; 771; 736	844; 828; 770; 734
III: 700-550	$\nu(V-O \cdots Fe)$ e $\nu(V \cdots O \cdots Fe)$ em ponte	660; 631	658; 632
IV: < 550	$\delta(V-O-V)$ e $\nu(Fe-O)$	499; 471; 448; 406; 371; 328; 313; 274; 234; 215	497; 469; 452; 405; 369; 326; 315; 282; 232; 214

Alguns dos resultados das análises do sólido **FeV600/MA** por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET) são apresentados na Figura 55. A amostra contém agregados grandes e massivos de partículas menores que apresentam um tamanho médio entre 0,2 e 1 μm (Figuras 55a e b).

A análise semi-quantitativa da proporção Fe:V em **FeV600/MA** foi realizada por EDS e produziu os resultados apresentados na Tabela 18. A proporção média determinada experimentalmente é de 1,04 Fe : 1 V, o que é coerente com a formulação

$FeVO_4$ para a única fase cristalina na amostra. Além disso, a razão entre os teores dos metais é muito semelhante nos diferentes grãos analisados, o que indica a homogeneidade do material. A Figura 56, que ilustra os resultados do mapeamento químico num grão representativo desta amostra, também dá suporte a esta conclusão, pois podemos observar que os diferentes metais estão uniformemente distribuídos em nível submicrométrico na amostra.

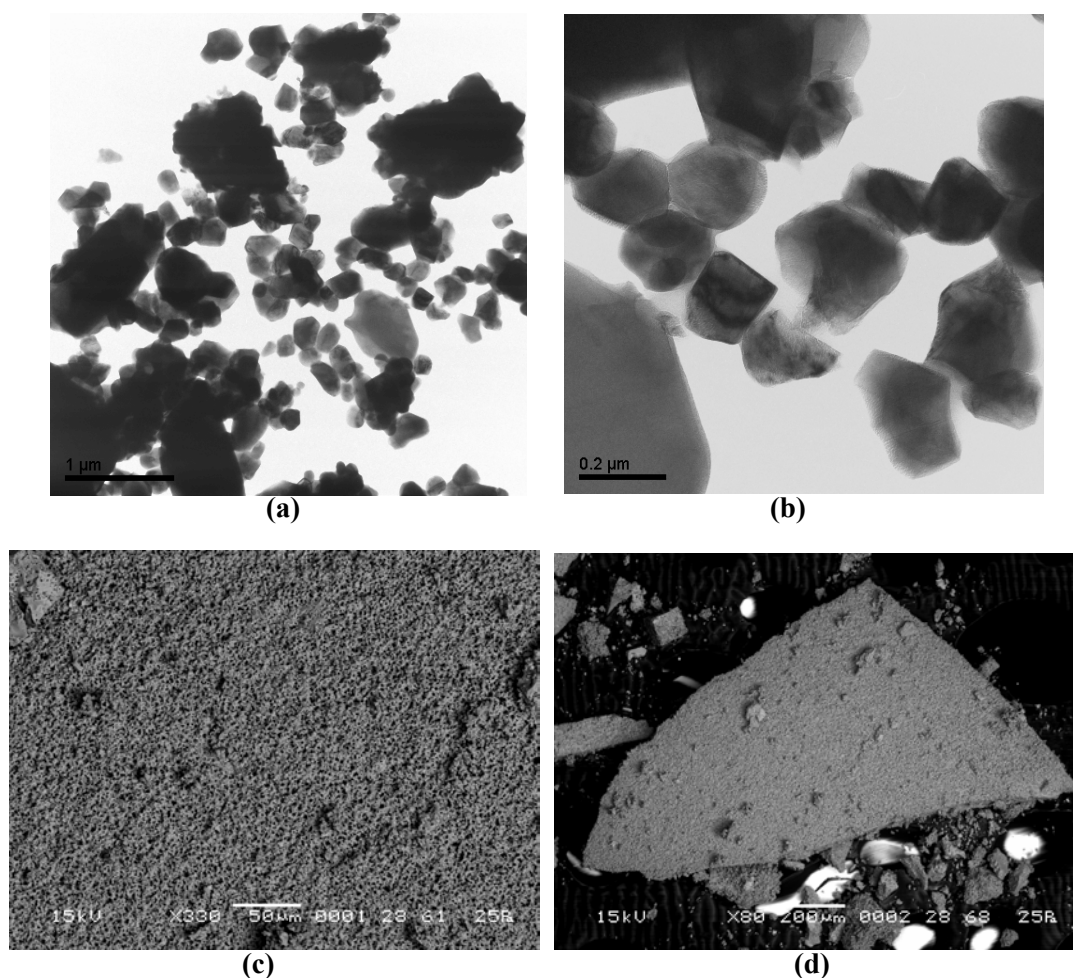
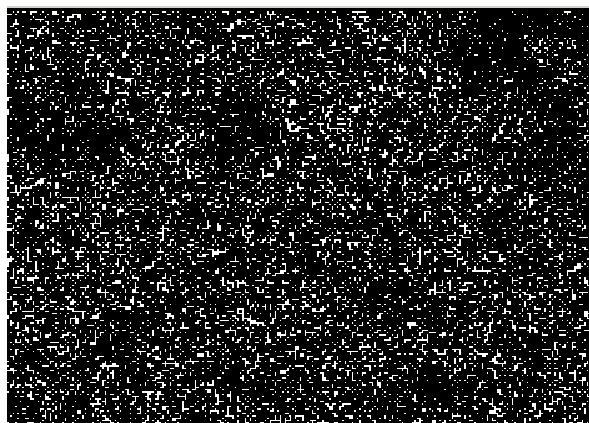
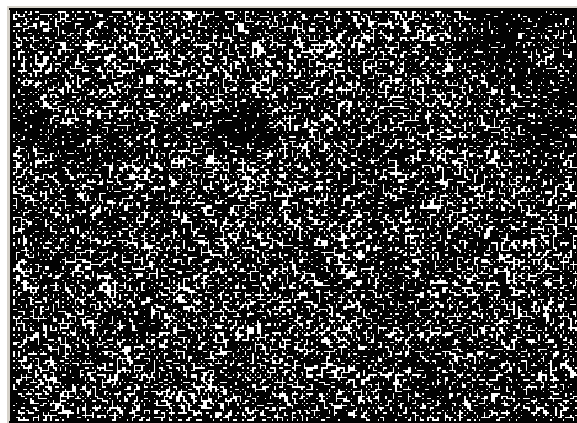


FIGURA 55. (a) e (b) Imagens MET e (c) e (d) imagens MEV registradas para **FeV600/MA**.

TABELA 18. Razão molar Fe:V determinada por EDS para diferentes grãos de **FeV600/MA**

Grão de FeVma600	Razão molar Fe:V
1	1,11
2	1,07
3	1,04
4	1,05
5	1,04
6	0,95
Valor médio	1,04

**Imagem Original****Ferro****Vanádio****FIGURA 56.** Mapeamento químico elementar de um grão representativo em **FeV600/MA**.

8.2.2. SÓLIDOS 1FeV55-600/VE E 1FeV55-600/AM, PROVENIENTES DAS FRAÇÕES VERDE E AMARELA, RESPECTIVAMENTE, APÓS 1H DE REAÇÃO

O resultados das análises por DRX de pó e espectroscopias Raman e de IV-TF são apresentados nas Figuras 57 e 58, respectivamente. Nos difratogramas, a presença do halo de material amorfo deve-se ao vidro do porta-amostra, por causa da pequena quantidade de sólido analisado em cada caso.

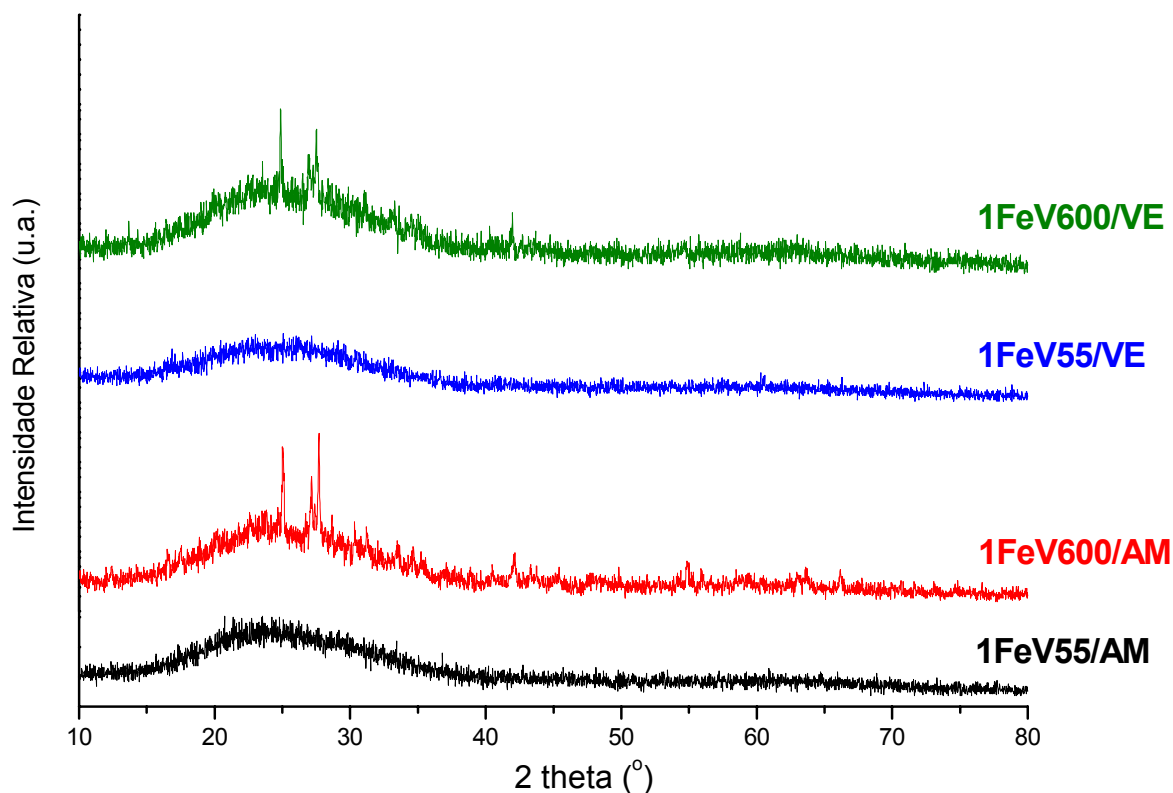


FIGURA 57. Difratogramas de raios-X registrados para os sólidos 1FeV55-600VE e 1FeV55-600/AM.

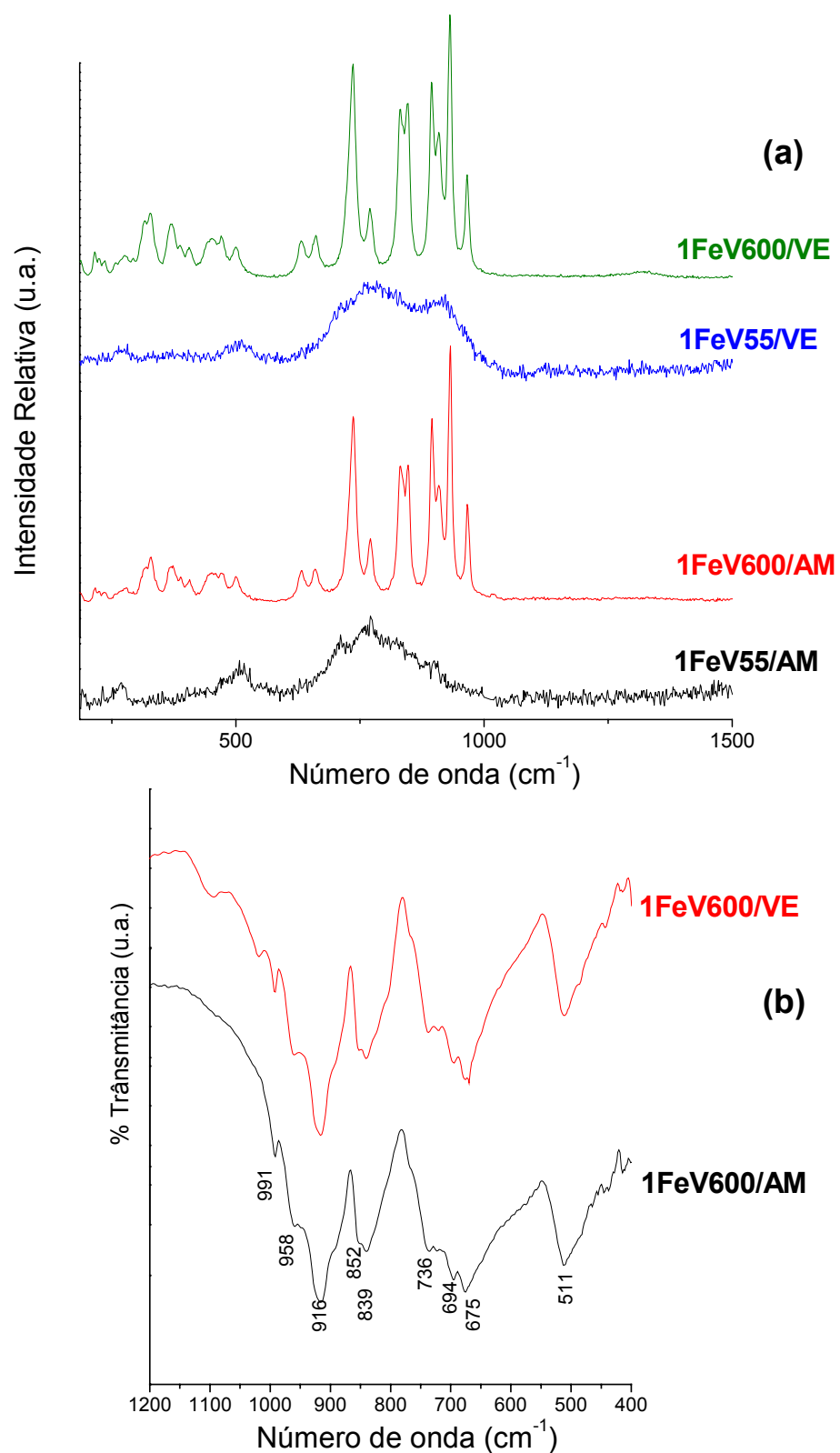


FIGURA 58. Espectros Raman (a) e de IV-TF (b) registrados para os sólidos **1FeV55-600VE** e **1FeV55-600/AM**.

Ambas as frações (amarela e verde) obtidas após 1h de reação geraram sólidos amorfos (ou pouco cristalinos) após a secagem a 55°C, como pode ser observado pela ausência de picos de difração e pela presença de bandas alargadas no espectro Raman das amostras **1FeV55/AM** e **1FeV55/VE**. Já a 600°C as duas frações geraram o mesmo produto, como indicado pela semelhança entre os espectros Raman, IV-TF e os perfis de DRX de **1FeV600/AM** e **1FeV600/VE**, que são praticamente idênticos aos apresentados nas Figuras 50, 53 e 54 para o FeVO_4 triclinico, este último obtido a partir da fração marrom após 50h de reação. Portanto, aparentemente não é necessário conduzir o processamento sol-gel do precursor $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ por 50 h para a obtenção de FeVO_4 , pois este óxido misto também pode ser produzido a partir do sol após 1 h de processamento.

8.2.3. SÓLIDOS **FeV55/VE** E **FeV600/VE**, PROVENIENTES DA FRAÇÃO VERDE APÓS 50H DE REAÇÃO

Os resultados das análises de **FeV55-600/VE** por DRX de pó e espectroscopia Raman são apresentados nas Figura 59 e 60, respectivamente, juntamente com os obtidos para a amostra **FeV600/MA** (para facilitar a comparação). O sólido proveniente da fração verde após 50h de reação a 55°C é amorfo, diferentemente do obtido após tratamento térmico a 600°C (**FeV600/VE**). Neste último, interessante, o difratograma e o espectro Raman são completamente diferentes dos obtidos para a amostra **FeV600/MA** e sugerem a formação de V_2O_5 , pois todos os picos de difração e todas as bandas de espalhamento Raman podem ser atribuídos a esta fase (Tabela

19).^{110,111} As Figuras 59 e 60 evidenciam, portanto, diferenças claras entre os produtos do tratamento térmico das duas frações (verde e marrom) a 600°C, respectivamente **FeV600/VE** (V_2O_5) e **FeV600/MA** ($FeVO_4$).

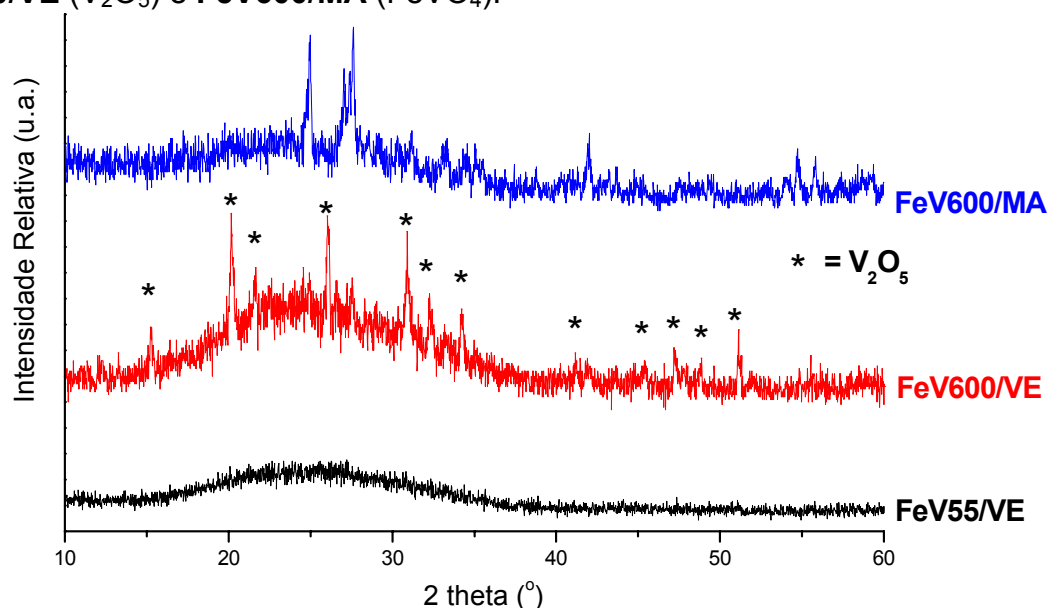


FIGURA 59. Difrátogramas de raios-X registrados para **FeV55/VE**, **FeV600/VE** e **FeV600/MA**.

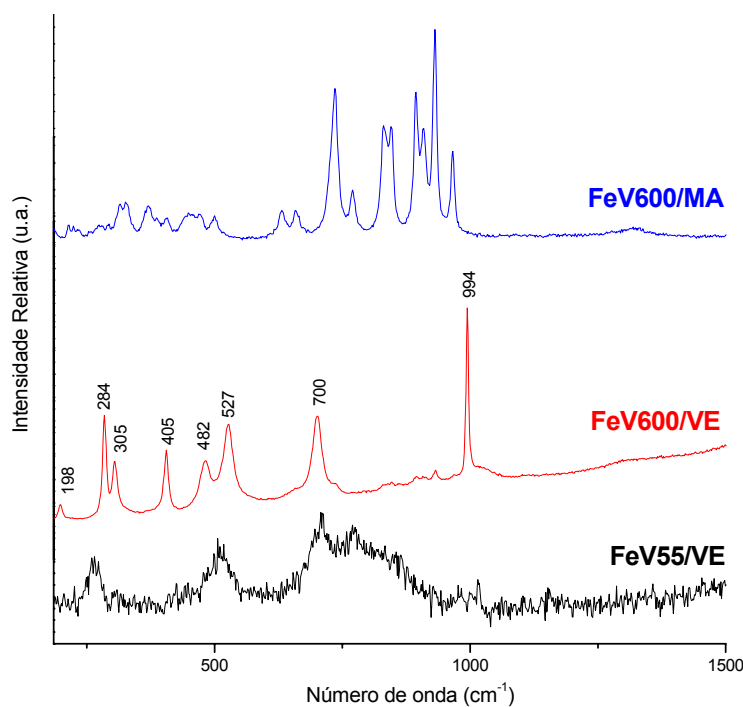


FIGURA 60. Espectros Raman registrados para **FeV55/VE**, **FeV600/VE** e **FeV600/MA**.

TABELA 19. Atribuição tentativa das bandas (cm^{-1}) registradas no espectro Raman de **FeV600/VE**.¹¹⁰⁻¹¹¹

Atribuição tentativa	FeV600/VE	Valores descritos para o V_2O_5
$\nu(V=O)$	994	994
$\nu(V-O)$	700; 482	701; 481
$\nu(V-O-V)$	405; 527	404; 526
$\delta(V-O-V)$	284	283
Modos externos	305; 198	304; 200

O espectro de absorção no infravermelho registrado para o sólido **FeV600/VE** (Figura 61) dá suporte a estes resultados, visto que todas as bandas observadas são compatíveis com a presença de V_2O_5 na amostra (Tabela 20).¹¹⁰

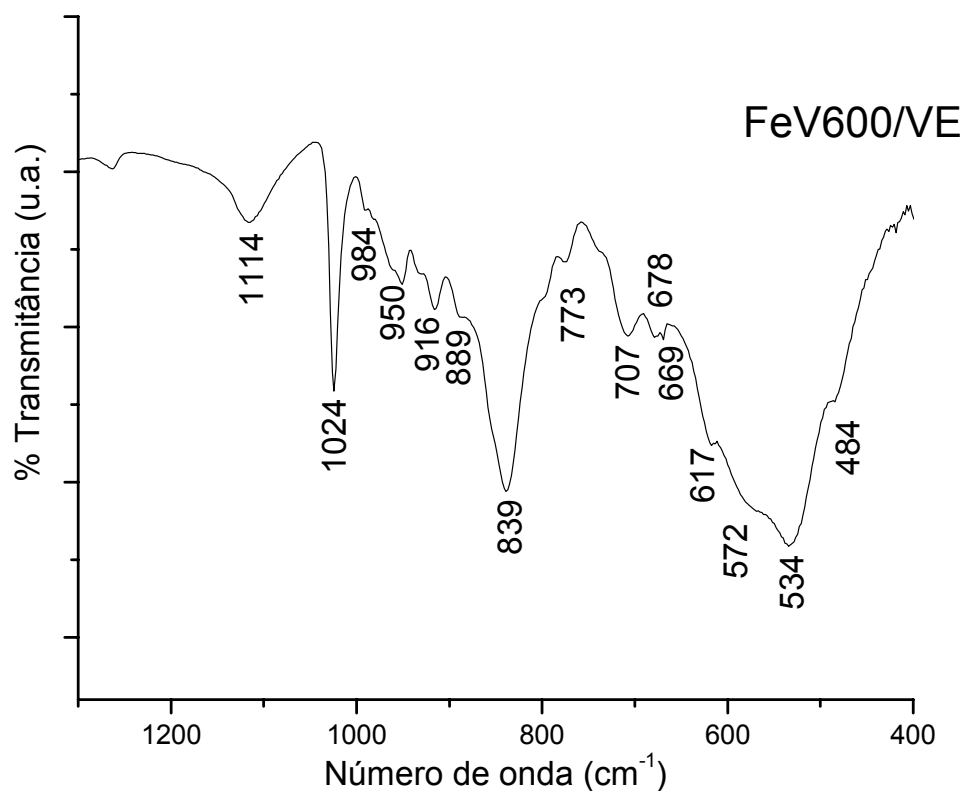
**FIGURA 61.** Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o sólido **FeV600/VE**.

TABELA 20. Atribuição tentativa das bandas (cm^{-1}) registradas no espectro de IV-TF de **FeV600/VE**.¹¹⁰

Atribuição tentativa	FeV600/VE	Valores descritos para o V_2O_5
$\nu(V=O)$	1024	1020
$\nu(V-O)$	707	708
$\nu(V-O-V)$	839; 669; 572;	820; 667; 600
$\delta(V-O)$	534	510
$\delta(V-O-V)$	484	475

A análise por RPE (Figura 62) também dá suporte à presença de V_2O_5 nos sólidos. No espectro de **FeV55/VE** (Figura 58a), podemos observar 16 linhas centradas em ≈ 3500 G, que são características da presença de V^{IV} em sítios magneticamente diluídos. A banda alargada, também centrada em 3600 G e a banda de baixa intensidade em ≈ 1500 G (transição proibida, “half field transition”) podem indicar um certo grau de associação entre esses centros de vanádio(IV) na amostra ou, alternativamente, a presença de uma pequena quantidade de Fe^{III} em espécies com $g \approx 2,0$ e $g \approx 4,3$. Já no espectro de **FeV600/VE**, uma banda larga de interação magnética, centrada em 3350 G, é observada. Estes resultados são compatíveis com a formação de V_2O_5 , pois este óxido de V^V , quando produzido pela hidrólise de alcóxidos, apresenta em sua estrutura uma quantidade significativa de V^{IV} proveniente da redução do V^V por moléculas orgânicas. Na estrutura do V_2O_5 cristalino, por exemplo, a concentração de sítios de V^{IV} no retículo pode alcançar até 20%, sendo responsável pelos sinais observados nos espectros de RPE desse óxido.¹¹²

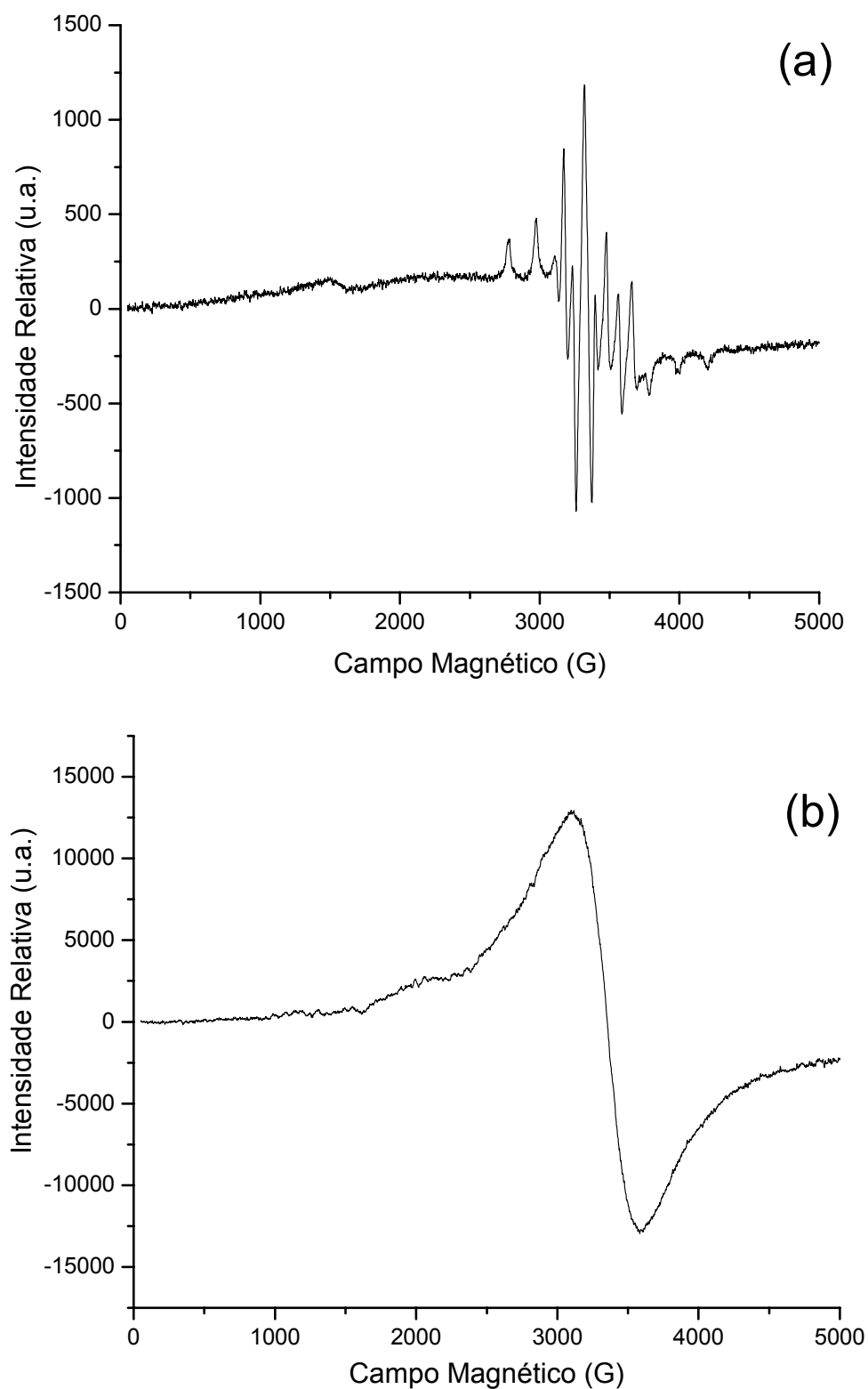


FIGURA 62. Espectros RPE (banda-X, -198°C) registrados para (a) **FeV55/VE** e (b) **FeV600/VE**.

Portanto, o material produzido a partir do precursor de fonte única $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(HOPr^i)]$ após 50 h de processamento sol-gel (fração verde) parece conter V_2O_5 e não conter ferro, ou apresentar ferro residual. No entanto, essa ausência de ferro ainda precisa ser confirmada por outras análises, como por exemplo espectrometria de absorção atômica e/ou EDS. A ausência de ferro nestas amostras poderia ser atribuída a uma possível degradação do sol após um tempo longo de reação, levando à produção de V_2O_5 e possivelmente um iodeto de ferro, que seria volátil. Neste contexto, há relatos na literatura que sugerem a instabilidade à temperatura ambiente, após 2 horas, do sol gerado pela mistura de $Fe(NO_3)_3$ e $VO(OPr^i)_3$.^{64,108} Portanto, no nosso caso, a porção “degradada” do material se concentraria na fração verde, sendo que o ferro seria eliminado do meio reacional por volatilização.

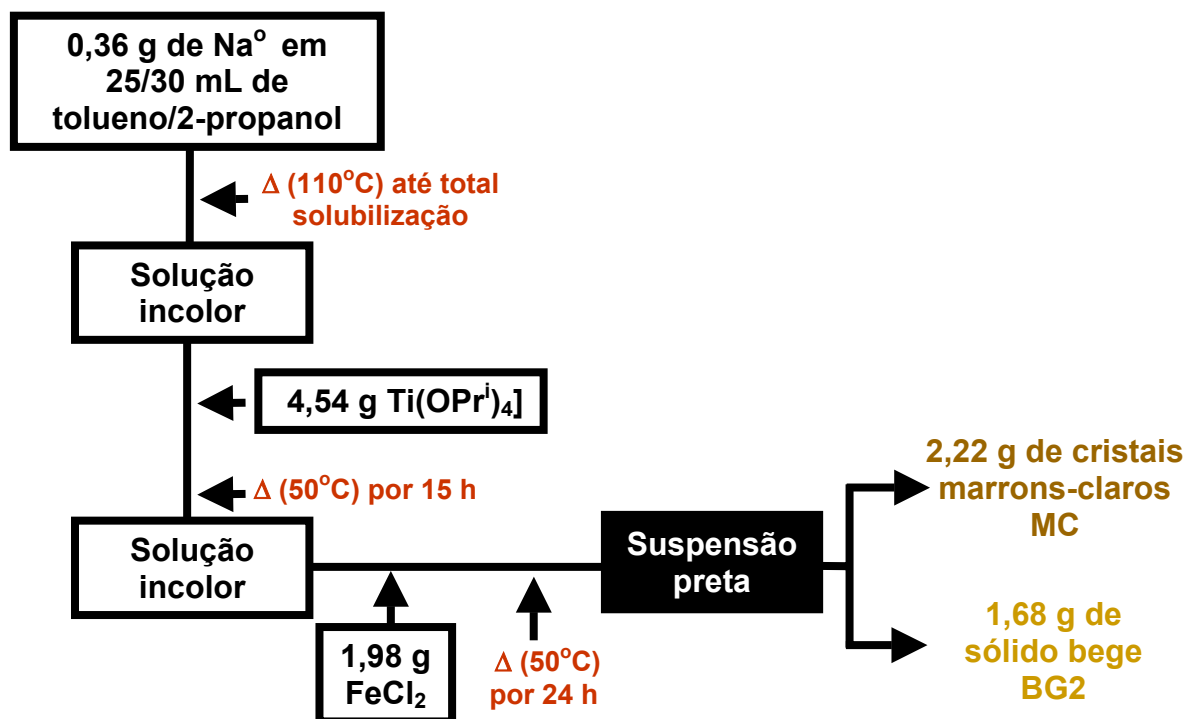
CAPÍTULO 9 - TENTATIVA DE SÍNTESE DE UM ALCÓXIDO HETEROMETÁLICO DE FERRO E TITÂNIO EM PROPORÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA 1:1

Em vista das interessantes propriedades e aplicações da ilmenita, FeTiO_3 , como descrito no item 1.5.1., estamos interessados no desenvolvimento de um novo precursor heterobimetálico contendo ferro e titânio do tipo SSP-I, ou seja, que contenha esses metais na mesma proporção estequiométrica em que eles são encontrados no FeTiO_3 . Tal precursor, se obtido em bom rendimento, será empregado no processo sol-gel para a obtenção da ilmenita. Os experimentos de síntese e caracterização conduzidos com este objetivo estão descritos a seguir.

9.1. METODOLOGIA

A 0,36 g de $\text{Na}_{(\text{s})}$ (15,6 mmol) foram adicionados 30 mL de 2-propanol e 25 mL de tolueno. Esta mistura foi deixada em refluxo a 110°C por 5 h, gerando uma solução incolor que recebeu a adição de 4,54 g de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ (15,9 mmol) e foi mantida a 50°C por 15 h. Depois disso, a mistura reacional recebeu a adição de 1,98 g de FeCl_2 (15,6 mmol) suspenso em 20 mL de tolueno e foi aquecida novamente a 50°C por 24 h, gerando uma suspensão marrom escura. Esta foi filtrada para produzir 0,91 g de um sólido bege (**BG**). Após resfriamento a -20°C , uma segunda fração de **BG** (0,77 g) foi gerada. O líquido-mãe foi rearmazenado a -20°C , produzindo 2,22 g de cristais marrons claros (**MC**) que foram isolados por filtração. O filtrado foi novamente resfriado a -20°C

na expectativa de obtenção de outros lotes de **MC**. As siglas indicam as cores dos sólidos: **BG** para sólido bege e **MC** para cristais marrons claros.



ESQUEMA 11. Fluxograma da tentativa de síntese de um alcóxido heterometálico de Fe e Ti com proporção estequiométrica 1:1.

9.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia proposta para esta síntese baseou-se na reação entre a espécie $[\{\text{NaTi}(\text{OPr}^i)_5\}_\infty]$, produzida *in situ* no meio reacional, e FeCl_2 , segundo a equação:



O processo consiste numa eliminação de sal (NaCl) que funciona como força direcionadora num meio de polaridade baixa. Esta rota sintética levou ao aparecimento de dois produtos: um sólido bege (**BG**) e cristais marrons claros (**MC**).

O sólido bege (**BG**) foi submetido à análise por IV-TF, o que gerou o espectro apresentado na Figura 63. As bandas largas na região de 3200-3360 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos dos grupamentos hidroxila em ligações de hidrogênio intra- ou intermoleculares, indicando a presença de moléculas de Pr^iOH coordenadas ao metal.¹¹³ A presença de pelo menos duas absorções nesta região (3325 e 3225 cm^{-1}) indica moléculas de Pr^iOH em ambientes químicos distintos. As bandas em 1159, 1136, 1099, 933, 815 e 611 cm^{-1} são características de estiramentos da ligação C-O e do esqueleto das isopropilas em Pr^iOH e/ou Pr^iO^- , sugerindo a presença destes ligantes na esfera de coordenação do metal.⁷³

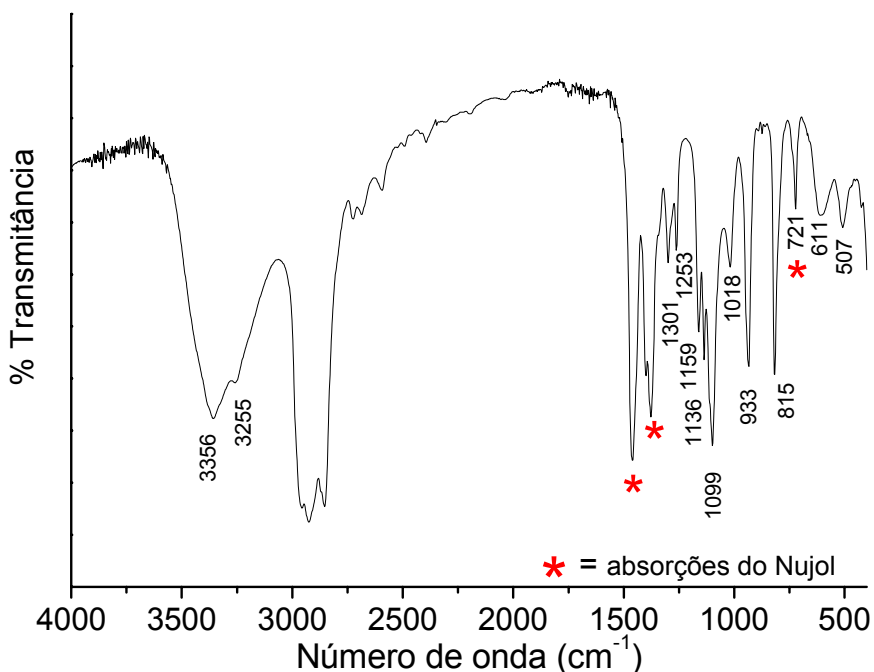


FIGURA 63. Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para **BG** em emulsão com Nujol.

O produto **BG** é silencioso na análise por RPE (banda-X), o que sugere a presença de Fe^{II} no sólido, que também poderia conter Ti^{IV} .

Testes de solubilidade de **BG** mostraram que o produto é solúvel em 2-propanol e thf e parcialmente solúvel em tolueno e hexano. Estas informações foram utilizadas na recristalização do produto, que gerou cristais incolores que foram submetidos subsequentemente a análise por DRX de monocristal. A estrutura molecular do produto está ilustrada na Figura 64 e os dados cristalográficos completos no anexo 1.

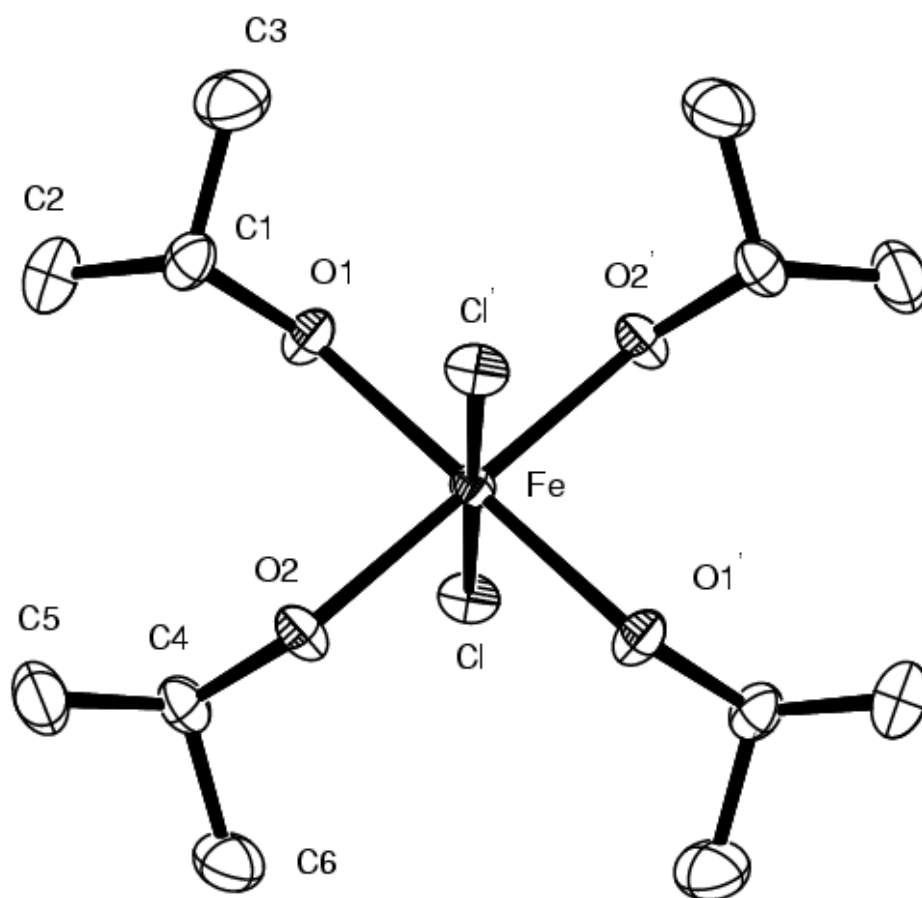


FIGURA 64. Representação ORTEP da estrutura molecular de $\text{trans-}[\text{FeCl}_2(\text{HOPr})_4]$ (**BG**).

O resultado da análise de **BG** por difratometria de raios-X de monocristal revelou que o produto corresponde ao alcoolato de ferro *trans*-[FeCl₂(PrⁱOH)₄], obtido anteriormente em nosso laboratório e já descrito pelo nosso grupo de pesquisa.⁶⁷

Os cristais marrons claros (**MC**) também foram submetidos a análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 65). O espectro obtido para **MC** é sobreponível ao da espécie [FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}], o SSP cujo emprego no processo sol-gel é descrito neste trabalho.

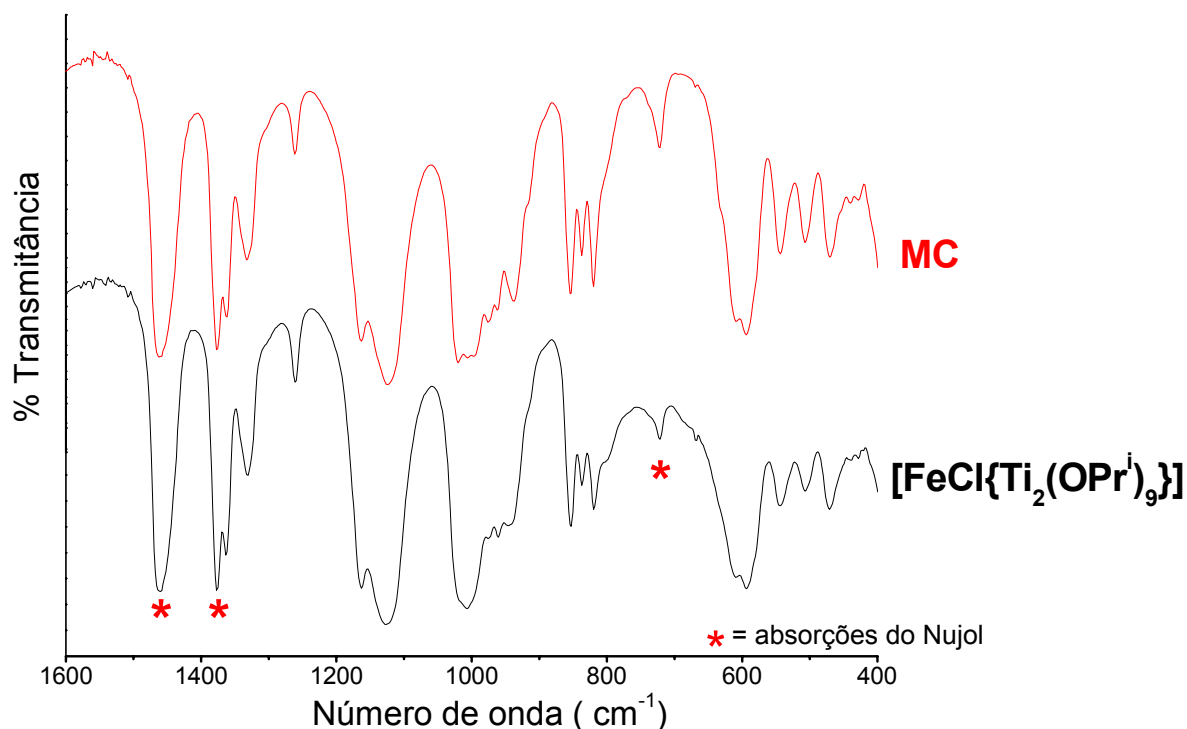


FIGURA 65. Comparação entre os espectros de IV-TF registrados para **MC** e FeCl{Ti₂(OPrⁱ)₉}] em emulsão com Nujol.

Os resultados das análises de **MC** por combustão (teores de C e H) e por espectrofotometria na região do visível (Fe) (Tabela 21), espectroscopia Mössbauer

(Tabela 22 e Figura 66) e difratometria de raios-X de monocristal (Figura 67) confirmaram que o produto realmente corresponde ao mesmo complexo heterometálico trinuclear de titânio(IV) e ferro(II), $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, já desenvolvido em nosso laboratório,⁵⁸ obtido neste caso por uma rota alternativa. O anexo 2 apresenta os dados cristalográficos completos para **MC**. A preparação do mesmo composto, $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$, por rotas experimentais completamente distintas, deve-se provavelmente à alta estabilidade termodinâmica do arcabouço trinuclear.

TABELA 21. Resultados de análise elementar obtidos para **MC**.

Teores	C (%)	H (%)	Fe (%)
Obtidos para MC	44,1	8,9	6,3
Calculados para $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$	45,1	8,8	7,8

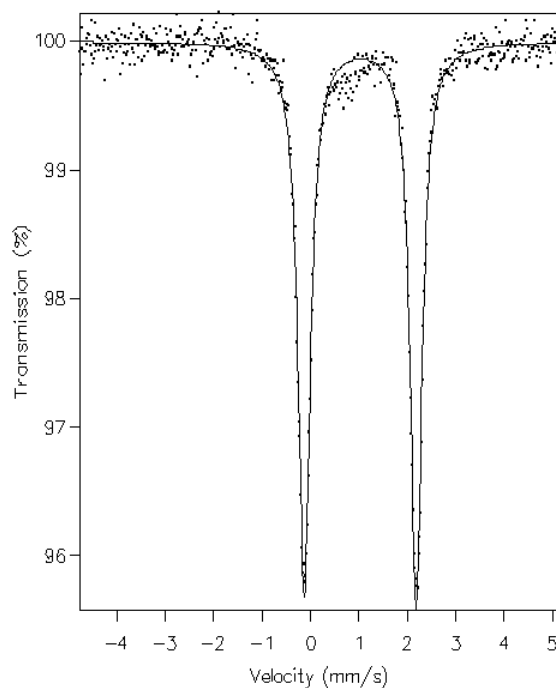


FIGURA 66. Espectro de Mössbauer (^{57}Fe) registrado para **MC** a 77 K. Referência: Fe metálico a 298 K.

TABELA 22. Parâmetros de Mössbauer ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) determinados para **MC** e $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$. Os erros experimentais são menores que $0,01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Complexo	d.i. (deslocamento isomérico)	d.q. (desdobramento de quadrupolo)	Γ^*
MC	1,03	2,32	0,15
$[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]^{33}$	1,028	2,314	0,144

* Γ = largura do pico à meia altura

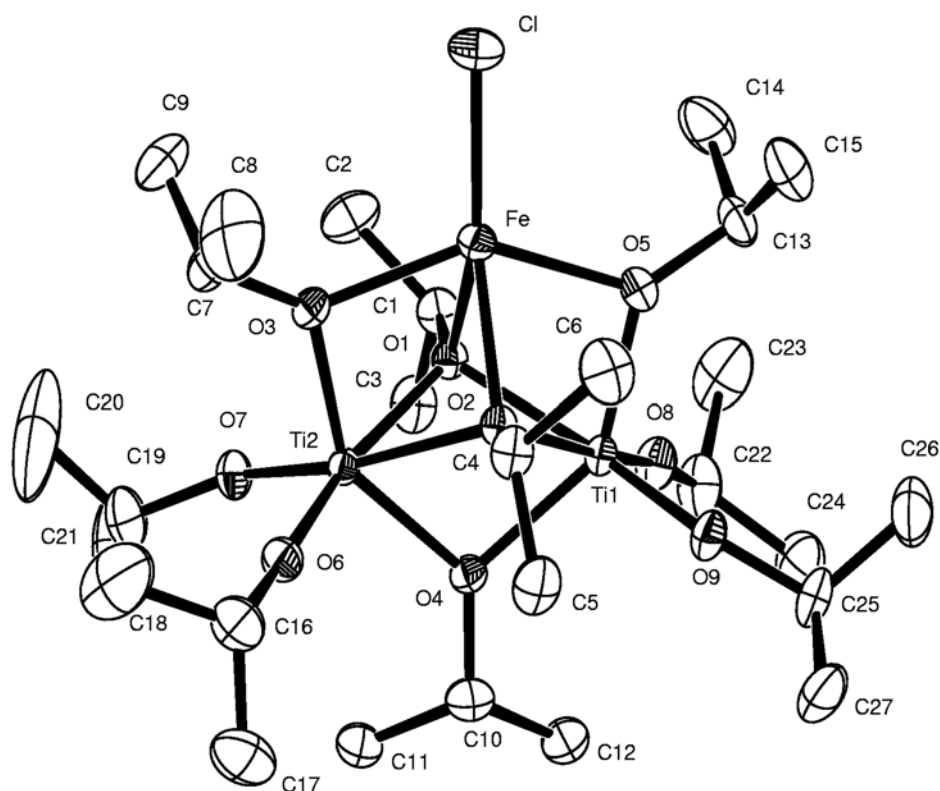


FIGURA 67. Representação ORTEP da estrutura molecular de **MC** (ou $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$).

Portanto, a tentativa de obtenção de um alcóxido heterometálico de ferro e titânio com estequiometria 1:1 levou à descoberta de uma nova rota de síntese da espécie trinuclear $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$. O excesso de ferro no meio reacional produziu o

alcoolato *trans*-[FeCl₂(PrⁱOH)₄]. O rendimento de **MC** nesta nova via, calculado com o material de partida de titânio como reagente limitante, é de 39% até o momento e pode ser otimizado. Este rendimento é um pouco mais alto que o da rota original, 33%. Portanto, esta via sintética, além de utilizar um material de partida mais acessível (Na^o ao invés de KOPrⁱ), gera o alcóxido heterometálico com rendimento ligeiramente maior. Este resultado é interessante, pois pode tornar mais viável, economicamente, a utilização deste precursor no processo sol-gel.

CAPÍTULO 10 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E ETAPAS FUTURAS

10.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho revelaram que o complexo $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ comporta-se como um precursor de fonte única do tipo III, ou seja, que produz sistemas multifásicos quando submetido ao processo sol-gel. Como este complexo não possui os metais na estequiometria adequada para gerar Fe_2TiO_5 como um óxido misto puro, a formação do TiO_2 pode ser explicada em termos estequiométricos.

Foi possível observar que a natureza do ácido empregado como catalisador de hidrólise tem um efeito importante sobre as características dos óxidos obtidos. Nos processamentos sol-gel conduzidos com HNO_3 como catalisador, o Fe^{II} presente no precursor foi oxidado a Fe^{III} já nos produtos obtidos a 55°C . Na ausência de ácido ou com HCl ao invés de HNO_3 (métodos 4 e 5), por outro lado, materiais contendo Fe^{II} foram obtidos a 55°C .

As atmosferas de síntese e de tratamento térmico também são importantes neste contexto. Nos procedimentos cujos tratamentos térmicos foram realizados ao ar, materiais com características químicas e espectroscópicas muito similares foram produzidos pelo processamento sol-gel de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ (métodos 1 e 2) e da mistura de precursores unimetálicos. No entanto, diferenças significativas foram observadas na homogeneidade submicrométrica dos produtos. Enquanto os sistemas multifásicos obtidos a partir do precursor de fonte única apresentaram homogeneidade

submicrométrica, a mistura de precursores unimetálicos levou a uma segregação de fases significativa, com os diferentes metais localizados em regiões distintas da amostra. Isso confirma as vantagens da utilização do SSP em aplicações que demandem produtos altamente homogêneos.

Já nos casos em que o processamento sol-gel e os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera inerte, quantidades significativas de carbono foram observadas nas amostras. Este elemento provavelmente agiu como redutor do Fe^{III} na formação da ilmenita, FeTiO_3 , no sólido **NI1000/HNO₃**. Além disso, o carbono remanescente nas amostras aparentemente contribuiu para a obtenção de grãos heterogêneos em distribuição elementar, promovendo variações na cinética das transformações sofridas pelas espécies químicas de ferro e titânio. Adicionalmente, sob estas condições, óxidos não-estequiométricos, com significativa deficiência de oxigênio, foram obtidos. A alta concentração deste tipo de defeito no retículo pode provocar diferenças significativas nas mobilidades iônicas dos diferentes metais nos sólidos submetidos ao tratamento térmico, contribuindo também para a heterogeneidade do material final.

A utilização do SSP de ferro e vanádio, $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPri})_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$, no processo sol-gel, levou à obtenção do óxido heterometálico FeVO_4 em condições brandas (início de cristalização a 450°C) como a única fase cristalina presente nos materiais sólidos. Este óxido heterometálico apresenta homogeneidade submicrométrica. Portanto, o processamento sol-gel de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPri})_2\text{V}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$ (SSP-I) é uma alternativa promissora em relação aos métodos convencionais (reações no estado sólido) para a síntese de FeVO_4 puro e homogêneo, em condições brandas.

A tentativa de síntese de um precursor de fonte única contendo ferro e titânio na razão estequiométrica 1:1 (para uma possível aplicação na produção da ilmenita, FeTiO_3) resultou na obtenção do complexo trinuclear $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ já descrito pelo nosso grupo de pesquisa. Esse resultado pode ser explicado pela alta estabilidade termodinâmica do arcabouço trinuclear. A nova via sintética é mais simples e possibilita a obtenção de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_9\}]$ em rendimento mais alto que o da rota original, o que poderá tornar mais viável, economicamente, a utilização deste precursor no processo sol-gel.

10.2. ETAPAS FUTURAS E PERSPECTIVAS

Os procedimentos experimentais e resultados descritos neste trabalho servirão como base para a aplicação de outros precursores desenvolvidos em nosso laboratório no processo sol-gel, visando a obtenção de óxidos heterometálicos e/ou sistemas multifásicos.

Devido ao nosso interesse em sistemas tecnologicamente relevantes, o nosso grupo de pesquisa pretende iniciar estudos das propriedades dos óxidos sintetizados, visando a utilização efetiva destes materiais no atendimento a diversas demandas. Estamos interessados, por exemplo, no estudo do comportamento eletroquímico do FeVO_4 (cuja síntese foi descrita neste trabalho) frente à intercalação de lítio, para uma possível aplicação em baterias de lítio. Por esse motivo temos trabalhado com técnicas como *spin-coating* e *dip-coating* para a preparação de filmes de óxidos a partir de soluções do precursor molecular ou a partir do sol/gel correspondente.

Estamos também interessados no estudo das propriedades eletrocrômicas de filmes de V_2O_5 , cuja síntese a partir do SSP $[V_2(OPr^i)_8]$ está atualmente sendo otimizada em nosso laboratório.

Pretendemos também explorar as condições de atmosfera inerte de processamento e tratamento térmico para a obtenção de óxidos com elevadas concentrações de defeitos (vacâncias de oxigênio) visando a potencialização de propriedades como a condutividade elétrica, por exemplo.

CAPÍTULO 11 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARDEN, W. M.. The international technology roadmap for semiconductors – perspectives and challenges for the next 14 years. **Current Opinion in Solid-State and Materials Science**, v. 6, p. 371-377, 2002.
2. SHACKELFORD, J. F.. **Introduction to Materials Science and Engineering**, 4th ed., New Jersey: Prentice Hall, 1996.
3. (a) WEST, A. R.. **Solid State Chemistry and its applications**, New York: John Wiley & Sons, 1984. (b) CHAWLA, K. K.. **Ceramic Matrix Composites**, 2nd ed., Boston Kluwer Academic, 2003.
4. VAN VLACK, L. H.. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
5. (a) <http://www.ceramics.org/news/factsheets.asp>, acessado em 02/2005 (b) BHALLA, A. S.. GUO, R.; ROY, R.. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, p. 3-26, 2000.
6. CALLISTER Jr., L. D.. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 1991.
7. GENRAZIO, E. R.. **Advanced Ceramic Matrix Composites, Design Approaches and Testing Life Prediction Methods**, Pennsylvania: Technomic, 1996.
8. FREITAG, D. W.; RICHERSON, D. W.. **Opportunities for Advanced Ceramics to Meet the Needs of the Industries of the Future**, <http://www.ms.ornl.gov/programs/energyeff/cfcc/doe2076.htm>, prepared by U.S.

- Advanced Ceramics Association and Oak Ridge National Laboratory for the Office of Industrial Technologies and Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy, 1998.
9. WILSON, M.; KANNANGARA, K.; SMITH, G.; SIMMONS, M.; RAGUSE, B..
Nanotechnology: Basic Science and Emerging technologies, Sydney: Chapman & Hall/CRC, 2002.
10. CAIN, M.; MORRELL, R.. Nanostructured ceramics: a review of their potential. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, p. 321-330, 2001.
11. STERNITZKE, M.. Structural ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 1061-1082, 1997.
12. SCHUMACHER, M.; LINDNER, J.; BAUMANN, P. K.; SCHIENLE, F.; SOLAYAPPAN, N.; JOSHI, V.; ARAUJO, C. A.; MCMILLAN L. D.. MOCVD for complex multicomponent thin films - a leading edge technology for next generation devices. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 5, p. 85-91, 2003.
13. CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J.. **Materials Science and Technology, Processing of Ceramics**, Pt II, Volume 17B, Weinheim: 1996.
14. LITTER, M.I.; NAVIO, J.A.. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 98, p. 171-181, 1996.
15. HUBERT-PFALZGRAF, L. G.. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, p. 102-120, 2003.

16. JIAN, X.; THOMPSON, S.; O'KEEFE, E.; PERRY, C. C.. Iron oxide–silica nanocomposites via sol–gel processing. **Materials Letters**, v. 58, p. 1696-1700, 2004.
17. DOLLET, A.. Multiscale modeling of CVD film growth—a review of recent works. **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, p. 245-251, 2004.
18. CHEN, C.; ZHU, W.; YU, T.; CHEN, X.; YAO X.; KRISHNAN R. G.. FT-IR, structure and dielectric property investigation of strontium zirconate thin films prepared by MOD technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 167, p. 245-248, 2003.
19. VEITH, M.; MATHUR, S.; KAREIVA, A.; JILAVI, M.; ZIMMER, M.; HUCH, V.. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 3069-3079, 1999.
20. LECERF, N.; MATHUR, S.; SHEN, H.; VEITH, M.; HUFNER, S.. Chemical vapour and sol-gel syntheses of nano-composites and -ceramics using metal-organic precursors. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 2157-2160, 2001.
21. CHOY, K. L.. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, p. 57-170, 2003.
22. CHEN, C.; ZHU, W.; YU, T.; CHEN, X.; YAO X.; KRISHNAN R. G.. FT-IR, structure and dielectric property investigation of strontium zirconate thin films prepared by MOD technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 167, p. 245-248, 2003.
23. LALA, S. M.; MONTORO, L. A.; DI DONATO, E.; ROSOLEN, J. M.. Synthesis of $LiCoO_2$ by metallo-organic decomposition - MOD. **Journal of Power Sources**, v. 114, p. 127-132, 2003.

24. HENCH, L. L.; WEST, J. K.. Sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
25. JONES, A. C.; TOBIN, N. L.; MARSHALL, P. A.; POTTER, R. J.; CHALKER, P. R.; BICKLEY, J.F.; DAVIES, O. D.; SMITH, L. M.; CRITCHLOW, W.. Synthesis and characterization of four new heterometal alkoxides: potential precursors for the MOCVD of ferroelectric oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 887-894, 2004.
26. MARUCCIO, G.; CINGOLANI, R.; RINALDI, R.. Projecting the nanoworld: concepts, results and perspectives of molecular electronics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 542-554, 2004.
27. VEITH, M.. Molecular precursors for (nano)materials – a one step strategy. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 2405-2412, 2002.
28. SEISENBAEVA, G. A.; GOHIL, S.; KESSLER, V.G.. Molecular structure design approach to perspective single-source precursors of titanate materials. Synthesis, X-ray single crystal and mass-spectrometric study of $M_2Ti_2(acac)_4(OMe)_8$, $M = Mg, Co$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 18-20, 2004.
29. SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 101-118, 2004.
30. CHEETHAM, A. K.; MELLOTT, C. F.. *In Situ* Studies of the Sol-Gel Synthesis of Materials. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 2269-2279, 1997.

31. LIVAGE, J.. Sol-Gel process. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 2, p. 132-138, 1997.
32. VOROTILOV, K. A.; YANOVSKAYA, M. I.; TUREVSKAYA, E. P.; SIGOV, A. S.. Sol-gel derived ferroelectric thin films: avenues for control of microstructural and electric properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 16, p.109-118, 1999.
33. KUNG, H. H.; KO, E. I.. Preparation of oxide catalysts and catalyst supports - A review of recent advances. **Chemical Engineering Journal**, v. 64, p. 203-214, 1996.
34. MILLER, J.B.; KO, E.I.. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. **Catalysis Today**, v. 35, p.269-292, 1997.
35. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J.. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.
36. SCHWARTZ, R. W.; SCHNELLER, T.; WASER, R.. Chemical solution deposition of electronic oxide films. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p.433-461, 2004.
37. HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R.. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, 3th ed., New York: Marcel Dekker, 1997.
38. KANEKO E. Y.; PULCINELLI, S. H.; DA SILVA, V. T.; SANTILLI, C. V.. Sol-gel synthesis of titania-alumina catalyst supports. **Applied Catalysis A-General**, v. 235, p. 71-78, 2002.
39. LIVAGE, J.; GANGULI, D.. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 365-381, 2001.

40. SANCHEZ, C.; RIBOT, F.. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v.18, p. 1007-1047, 1994.
41. VEITH, M.; MATHUR, S.; SHEN, H.; HUFNER, S.; JILAVI, M.. Structural and optical properties of NdAlO₃ nanocrystals embedded in an Al₂O₃ matrix. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 568-582, 2002.
42. HUBERT-PFALZGRAF, L., G.. Toward molecular design of oxide precursors for advanced materials. <http://www.solgel.com/articles/jun02/preintro.asp>, 2002.
43. BOULMAAZ, S.; PAPIERNIK, R.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; SEPTE, B.; VAISSERMANN, J.. Chemical routes to oxides: alkoxide vs. alkoxide-acetate routes: synthesis, characterization, reactivity and polycondensation of MNb₂(OAc)₂(OPrⁱ)₁₀(M=Mg, Cd, Pb) species. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 2053-2062, 1997.
44. SINGH, A.; MEHROTRA, R. C.. Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 101-118, 2004.
45. KESSLER, V. G.. Molecular structure design and synthetic approaches to the heterometallic alkoxide complexes (soft chemistry approach to inorganic materials by the eyes of a crystallographer). **Chemical Communications**, p. 1213-1222, 2003.
46. VEITH, M.; MATHUR, S.; LECERF, N.; HUCH, V.; DECKER, T.; BECK, H. P.; EISER, W.; HABERKORN, R.. Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-

- alkoxide routes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 17, p. 145-158, 2000.
47. MATHUR, S.; VEITH, M.; RAPALAVICIUTE, R.; SHEN, H.; GOYA, G. F.; MARTINS, W. L.; BERQUO, T. S.. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and investigations on its weak ferromagnetic behavior. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1906-1913, 2004.
48. MATHUR, S.; VEITH, M.; HAAS, M.; SHEN, A.; LECERF, N.; HUCH, V.; HUFNER, S.; HABERKORN, R.; BECK, H. P.; JILAVI, M.. Single-source sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnAl_2O_4 : Structural and optical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 1921-1928, 2001.
49. VEITH, M.; HAAS, M.; HUCH, V.. Single source precursor approach for the sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnFe_2O_4 and zinc-iron oxide composites. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 95-101, 2005.
50. MATHUR, S.; VEITH, M.; RUEGAMER, T.; HEMMER, E.; SHEN, H.. Chemical Vapor Deposition of MgAl_2O_4 thin films using different Mg-Al alkoxides: role of precursor chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1304-1312, 2004.
51. VEITH, M.; ALTHERR, A.; LECERF, N.; MATHUR, S.; VALTCHEV, K.; FRITSCHER, E.. Molecular precursor approach to nano-scaled ceramics and metal/metal oxide composites. **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 191-194, 1999.
52. MATHUR, S.; VEITH, M.; SHEN, H.; LECERF, N.; HÜFNER, S.. Effect of Al_2O_3 matrix on the optical properties of NdAlO_3 in $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic-ceramic composite. **Scripta Materialia**, v. 44, p.2105-2109, 2001.

53. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; AMORIM, P. T.; SÁ, E. L.; MANGRICH, A. S.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S.; SOARES, J. F.. Novel double alkoxides of titanium(IV) and iron(II)/(III): synthetic, structural and spectroscopic studies. **New Journal of Chemistry**, v. 26, p. 519-522, 2002.
54. RUSINA, O.; LINNIK, O.; EREMENKO, A.; KISCH, H.. Nitrogen photofixation on nanostructured iron titanate films. **Chemistry-A European Journal**, v. 9, p. 561-565, 2003.
55. ZHOU, F.; KOTRU, S.; PANDEY, R. K.. Pulsed laser-deposited ilmenite–hematite films for application in high-temperature electronics. **Thin Solids Films**, v. 408, p. 33-36, 2002
56. PHANI, A. R.; SANTUCCI, S.. Structural characterization of iron titanium oxide synthesized by sol-gel spin-coating technique. **Materials Letters**, v. 50, p. 240-245, 2001.
57. ZHOU, F.; KOTRU, S.; PANDEY, R. K.. Nonlinear current–voltage characteristics of ilmenite–hematite ceramic. **Materials Letters**, v. 57, p. 2104-2109, 2003.
58. NUNES G. G.; FRIEDERMANN, G. R.; HERBST, M. H.; BARTHEM, R. B.; VUGMAN, N. V.; BARCLAY, J. E.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; DE SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, p. 1278-1281, 2003.
59. KURZAWA, M.; TOMASZEWICZ, E.. Diffuse reflectance spectra of iron(III) vanadates. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 2889-2892, 1999.

60. POIZOT, P.; BAUDRIN, E.; LAURELLE, S.; DUPONT, L.; TOUBOUL, M.; TARASCON, J. -M.. Low temperature synthesis and electrochemical performance of crystallized $\text{FeVO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$. **Solid State Ionics**, v. 138, p. 31-40, 2000.
61. WHITTINGHAN, M. S.. Lithium batteries and cathode materials. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4271-4301, 2004.
62. DENIS, S., DEDRYVÈRE, R.; BAUDRIN, E.; LAURELLE, S.; TOUBOUL, M.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J. C.; TARASCON, J. M.. ^{57}Fe Mössbauer study of the electrochemical reaction of lithium with triclinic iron vanadate. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 3733-3739, 2000.
63. VUK, A. Š.; OREL, B.; DRAŽIČ, G.; DECKER, F.; COLOMBAN, P.. UV-visible and IR spectrochemical studies of FeVO_4 sol-gel films for electrochemical applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 23, p. 165-181, 2002.
64. EKAMBARAM, S.; PATIL, K. C.. Rapid synthesis and properties of FeVO_4 , AlVO_4 , YVO_4 and Eu^{+3} -doped YVO_4 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, p. 104-107, 1995.
65. DENIS, S.; BAUDRIN, E.; TOUBOUL, M.; TARASCON, J. M.. Synthesis and electrochemical properties of amorphous vanadates of general formula RVO_4 ($\text{R} = \text{In, Cr, Fe, Al, Y}$) vs. Li . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 4099-4109, 1997.
66. NUNES, G. G.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; HITCHCOCK, P. B.; HORNER, M.; MATOS, R. M.; MANGRICH, A. S.; DE SÁ, E. L.; LEIGH, G. J.; SOARES, J. F.. New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: Synthetic route and

- structural characterisation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 922-929, 2003.
67. NUNES, G. G.; BOTTINI, R. C. R.; REIS, D. M.; CAMARGO, P. H. C.; EVANS, D. J.; HITCHCOCK, P. B.; LEIGH, G. J.; DE SÁ, E. L.; SOARES, J. F.. New Fe^{II} starting materials: preparation, characterisation and structural features of iron halide complexes with alcohol ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 1219-1228, 2004.
68. PERRIN, P. D., ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**, 3rd ed., New York: Pergamon, 1998.
69. SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement. HELDRICH, G. M., University of Gottingen, Germany, 1997.
70. AHMED, M. J.; BANO, S.. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples. **Talanta**, v. 48, p. 1085-1094, 1999.
71. VOGEL, A.. **Química Inorgânica Quantitativa**, 4th ed. Rio de Janeiro: 1986. p. 551
72. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; SWANWICK, J. D.; WARDLAW, W.. Structural chemistry of the alkoxides, Part IV. Normal alkoxides of silicon, titanium and zirconium. **Journal of the Chemical Society**, p. 2025-2031, 1953.
73. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P.. **Metal alkoxides**. London: Academic Press, 1978.
74. COTTON, F. A., DURAJ, S. A., EXTINE, M. W., LEWIS, G. E., ROTH, W. J., SCHMULBACH, D., SCHOWOTZER, W.. Structural studies of the vanadium(II)

- and vanadium(III) chloride tetrahydrofuran solvates. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1377-1378, 1983.
75. HAALAND, A.; RYPDAL, K.; VOLDEN, H. V.; ANDERSEN, A. R. Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 891-897, 1992.
76. KEMP, R.; SPANNENBERG, A. **Journal of Kristallography – New Crystal Structures**, v. 212, p. 485, 1997.
77. BOSE P.; PRADHAN, S. K.; SEN, S.. Rietveld analysis of polymorphic transformations of ball milled anatase TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 73-81, 2003.
78. DYUZHEVA, T. I.; LITYAGINA, L. M.; BENDELIANI, N. A.. Hydrothermal crystal growth of the high-pressure phases of α -PbO₂ and TiO₂-II. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 377, p. 17-20, 2004.
79. DUBROVINSKY, L. S.; DUBROVINSKAIA, N. A.; SWAMY, V.; MUSCAT, J.; HARRISON, N. M.; AHUJA, R.; HOLM, B.; JOHANSSON, B.. The hardest known oxide. **Nature**, v.410, p. 653-654, 2001.
80. ALEMANY, L. J.; BANARES, M. A.; PARDO, E.; JIMÉNEZ, F. M.. Morphological and structural characterization of titanium dioxide system. **Materials Characterization**, v. 44, p. 271-275, 2000.
81. BUCHANAN, R. C.; PARK, T.. **Materials Crystal Chemistry**, New York: Marcel Dekker, 1997.

82. GLISENTI, A.. The reactivity of a Fe-Ti-O mixed oxide under different atmospheres: study of the interaction with simple alcohol molecules. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 153, p.169-190, 2000.
83. NAVIO, J. A.; MACIAS, M.; GONZALES-CATALAN, M.; JUSTO, A.. Bulk and surface characterization of powder iron-doped titania photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 3036-3042, 1992.
84. SEKIYA, T.; OHTA, S.; KAMEI, S.; HANAKAWA, M.; KURITA, S.. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p.717-721, 2001.
85. WANG, S.; WANG, W.; WANG, W.; JIAO, Z.; LIU, J.; QIAN, Y.. Characterization and gas-sensing properties of nanocrystalline iron(III) oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis on silicon. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 69, p. 22-27, 2000.
86. BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A.. A micro-Raman study of iron titanium oxides obtained by sol-gel synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 4301-4305, 2000.
87. ENAS, G.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; ZEDDA, D.. Characterization of iron oxide nanoparticles in a Fe₂O₃-SiO₂ composite prepared by a sol-gel method. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 495-502, 1998.
88. AMORELLI, A.; EVANS, J. C.; ROWLANDS, C. C.. An electron spin resonance study of rutile and anatase titanium dioxide polycrystalline powders treated with transition metal ions. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 83, p. 3541-3548, 1987.

89. ZBORIL, R.; MASHLAN, M.; PETRIDIS, D.. Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 969-982, 2002.
90. HOWARD, D. G.; NUSSBAUM, R. H.. An amorphous magnetically ordered ultra-thin film of Fe_2O_3 on graphite: Mössbauer spectroscopy. **Surface Science**, v. 93, p. L105-L110, 1980.
91. CONFORTO, E.; RECHENBERG, H. R.; JAFELICCI, M. J.. Mössbauer spectroscopic study of the early crystallization stage of iron(III) hydroxide particles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 47, p. 1179-1184, 1986.
92. BENZ, M.; VAN DER KRAAN, A. M.; PRINS, R.. Reduction of aromatic nitrocompounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide hydroxide catalyst: II. Activity, X-ray diffraction and Mössbauer study of the iron oxide hydroxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, p. 149-157, 1998.
93. RODMACQ, B. J.. Superparamagnetic properties of small iron hydroxide precipitates in ion exchange membranes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 45, p. 1119-1127, 1984.
94. MORUP, S.; MADSEN, M. B.; FRANCK, J.; VILLADSEN, J.; KOCH, C. J. W.. Mössbauer characterization of very small superparamagnetic particles; application to intra-zeolitic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 49, p. 305-316, 1995.

95. KÜNDIG, W.; BÖMMEL, H.; CONSTABARIS, G.; LINDQUIST, R. H.. Some properties of supported small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with Mössbauer effect. **Physical Review**, v. 142, p. 327-&, 1966.
96. GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C.. **Mössbauer Spectroscopy**, London: Chapman and Hall, 1971.
97. BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A.. A micro-Raman study of iron titanium oxides obtained by sol-gel synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 4301-4305, 2000.
98. MCCAMMON C.. Crystal chemistry of iron-containing perovskites. **Phase Transitions**, v. 58B, p. 1-26, 1996.
99. PUTNIS, A.. **Introduction to Mineral Sciences**, Hampshire: Cambridge University, 1992.
100. LEVINE, I. N.. **Quantum Chemistry**, 5th ed., New Jersey: Prentice-Hal, 2000.
101. BRUNI, S.; CARIATI, F.; FERMO, P.; SPINOLO G.; MARTINI M.. Raman and infrared-spectra of Mn and Fe halides tetrahydrated. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 89, p. 845-857, 1998.
102. BORDELEAU, C.; WILES, D. R.. The configurations of $[\text{FeCl}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ - a Mössbauer study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 41, p. 195-199, 1980.
103. ELSNER, M.; SCHWAZENBACH, R. P.; HADERLEIN S. B.. Reactivity of Fe(II) bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 799-807, 2004.

104. HALDER, N.; CHATTOPADHYAY, D.; DAS SHARMA, A.; SAHA, D.; SEN A.; MAITI, H. S.. Effect of sintering atmosphere on the dielectric properties of barium titanate based capacitors. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 905–913, 2001.
105. HUDSON, M. J.; PECKETT, J. W.; HARRIS P. J. F.. A new and effective synthesis of non-stoichiometric metal oxides such as oxygen-deficient $\text{WO}_{2.72}$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 445-446, 2003.
106. (a) DIECKMANN, R.. Point defects and transport in non-stoichiometric oxides: solved and unsolved problems. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 39, p. 507-525, 1998; (b) WULFSBERG, G.. **Inorganic Chemistry**, Sausalito: University Sciences, 2000.
107. ROBERTSON, B.; KOSTINER, E.. Crystal structure and Mössbauer effect investigation of FeVO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 4, p. 29-37, 1972.
108. SURCA, A.; OREL, B.; KRASIVEC, U. O.; STANGAR, U. L.; DRAZIC, G.. Electrochromic and structural studies of nanocrystalline Fe/V (1:2) oxide and crystalline $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 2358-2370, 2000.
109. SURCA, A.; OREL, B.; DRAZIC, G.; COLOMBAN, P.. Vibrational spectroscopy and analytical electron microscopy studies of Fe-V-O and In-V-O thin films. **Monatshefte für Chemie**, v. 133, p. 889-908, 2002.
110. ABELLO, L.; HUSSON, E.; REPELIN, Y.; LUCAZEAU, G.. Vibrational spectra and valence force field of crystalline V_2O_5 . **Spectrochimica Acta**, v. 39A p. 641-651, 1983.

111. HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E.. Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5031-5041, 1991.
112. LIVAGE, J.. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p. 935-942, 1996.
113. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.. **Identificação de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.

ANEXO 1. Dados cristalográficos completos e resultados do refinamento estrutural de $[\text{FeCl}_2(\text{HO}^i\text{Pr})_4]$ (BG)

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{FeCl}_2(\text{HO}^i\text{Pr})_4]$.

Identification code	dec1304	
Empirical formula	C ₁₂ H ₃₂ Cl ₂ Fe O ₄	
Formula weight	367.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 5.4453(1) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.6297(3) Å	$\beta = 95.977(2)^\circ$.
	c = 16.6280(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	957.23(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.27 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.07 mm ⁻¹	
F(000)	392	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.76 to 26.01°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	13246	
Independent reflections	1872 [R(int) = 0.036]	
Reflections with I > 2σ(I)	1719	
Completeness to theta = 26.01°	99.7 %	
Tmax. and Tmin.	0.922 and 0.793	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1872 / 0 / 96	
Goodness-of-fit on F ²	0.817	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.020, wR2 = 0.050	
R indices (all data)	R1 = 0.023, wR2 = 0.052	
Largest diff. peak and hole	0.28 and -0.24 e.Å ⁻³	
Hydroxyl H atoms refined; others in riding mode.		
Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN		

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{FeCl}_2(\text{HO}^i\text{Pr})_4]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	5000	0	0	17(1)
Cl	2199(1)	-867(1)	933(1)	24(1)
O(1)	2867(2)	1674(1)	-48(1)	24(1)
O(2)	7365(2)	792(1)	974(1)	24(1)
C(1)	3525(2)	2969(1)	-177(1)	25(1)
C(2)	2405(3)	3784(2)	434(1)	41(1)
C(3)	2750(3)	3349(2)	-1040(1)	42(1)
C(4)	6818(2)	1213(1)	1764(1)	25(1)
C(5)	8170(3)	2431(2)	1973(1)	40(1)
C(6)	7425(3)	196(2)	2386(1)	39(1)

Hydrogen bonds with $\text{H} \cdots \text{A} < r(\text{A}) + 2.000 \text{ \AA}$ and $\angle \text{DHA} > 110^\circ$.

D-H	d(D-H)	d(H...A)	$\angle \text{DHA}$	d(D...A)	A
O1-H1X	0.79	2.34	167	3.109	Cl [-x, -y, -z]
O2-H2X	0.74	2.46	163	3.175	Cl [x+1, y, z]

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [FeCl₂(HOⁱPr)₄]

Fe-O(1)	2.1218(9)
Fe-O(2)	2.1347(9)
Fe-Cl	2.4644(3)
O(1)-C(1)	1.4442(16)
O(2)-C(4)	1.4482(15)
C(1)-C(3)	1.508(2)
C(1)-C(2)	1.510(2)
C(4)-C(6)	1.509(2)
C(4)-C(5)	1.511(2)
O(1)′-Fe-O(1)	180
O(1)-Fe-O(2)′	91.03(4)
O(1)-Fe-O(2)	88.97(4)
O(2)′-Fe-O(2)	180
O(1)′-Fe-Cl	92.02(3)
O(1)-Fe-Cl	87.98(3)
O(2)′-Fe-Cl	88.05(3)
O(2)-Fe-Cl	91.95(3)
Cl-Fe-Cl′	180
C(1)-O(1)-Fe	131.42(8)
C(4)-O(2)-Fe	130.20(8)
O(1)-C(1)-C(3)	110.35(12)
O(1)-C(1)-C(2)	108.84(12)
C(3)-C(1)-C(2)	113.13(13)
O(2)-C(4)-C(6)	110.46(12)
O(2)-C(4)-C(5)	109.34(11)
C(6)-C(4)-C(5)	112.94(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ' -x+1,-y,-z

ANEXO 2. Dados cristalográficos completos e resultados do refinamento estrutural de $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9\}]$ (MC)

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9\}]$.

Empirical formula	C ₂₇ H ₆₃ Cl Fe O ₉ Ti ₂	
Formula weight	718.87	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$ (No.2)	
Unit cell dimensions	$a = 9.8932(2)$ Å	$\alpha = 84.173(1)^\circ$.
	$b = 10.1040(2)$ Å	$\beta = 83.605(1)^\circ$.
	$c = 21.5830(4)$ Å	$\gamma = 60.720(1)^\circ$.
Volume	$1867.35(6)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.28 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.91 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Crystal size	0.35 x 0.35 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	3.77 to 25.70°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	28223	
Independent reflections	6763 [R(int) = 0.044]	
Reflections with I > 2σ(I)	6088	
Completeness to theta = 25.70°	95.3 %	
Tmax. and Tmin.	0.773 and 0.701	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6763 / 0 / 380	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.036, wR2 = 0.087	
R indices (all data)	R1 = 0.041, wR2 = 0.090	
Largest diff. peak and hole	0.75 and -0.50 e.Å ⁻³	

The iPr group on O(9) is disordered.

Data collection KappaCCD , Program package WinGX , Abs correction MULTISCAN.

Refinement using SHELXL-97 , Drawing using ORTEP-3 for Windows.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{FeCl}\{\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9\}]$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	2939(1)	8566(1)	2362(1)	22(1)
Ti(1)	1504(1)	6932(1)	1834(1)	18(1)
Ti(2)	2158(1)	6467(1)	3225(1)	17(1)
Cl	3896(1)	10195(1)	2240(1)	41(1)
O(1)	906(2)	8326(2)	2625(1)	19(1)
O(2)	3479(2)	6237(2)	2329(1)	19(1)
O(3)	3176(2)	7700(2)	3288(1)	24(1)
O(4)	1194(2)	5749(2)	2631(1)	22(1)
O(5)	2137(2)	8464(2)	1523(1)	26(1)
O(6)	3558(2)	4710(2)	3563(1)	25(1)
O(7)	749(2)	7103(2)	3880(1)	26(1)
O(8)	-389(2)	7819(2)	1570(1)	28(1)
O(9)	2489(2)	5522(2)	1271(1)	27(1)
C(1)	-597(3)	9670(2)	2704(1)	25(1)
C(2)	-507(3)	10707(3)	3138(1)	41(1)
C(3)	-1859(3)	9264(3)	2926(1)	33(1)
C(4)	5094(2)	5101(3)	2231(1)	25(1)
C(5)	5274(3)	3549(3)	2166(1)	35(1)
C(6)	5843(3)	5590(3)	1670(1)	40(1)
C(7)	3963(3)	7741(3)	3795(1)	33(1)
C(8)	5657(4)	7181(5)	3590(2)	71(1)
C(9)	3177(5)	9329(4)	4019(2)	64(1)
C(10)	1026(3)	4417(3)	2695(1)	37(1)
C(11)	420(4)	4202(3)	3345(1)	39(1)
C(12)	8(4)	4457(3)	2219(1)	42(1)
C(13)	1853(3)	9383(3)	952(1)	31(1)
C(14)	792(4)	11034(3)	1084(1)	48(1)
C(15)	3398(4)	9129(4)	627(1)	46(1)

C(16)	4831(3)	3355(3)	3791(1)	37(1)
C(17)	4472(4)	2067(3)	3845(2)	49(1)
C(18)	5259(6)	3603(4)	4395(2)	90(2)
C(19)	379(4)	6805(4)	4511(1)	44(1)
C(20)	908(7)	7464(9)	4938(2)	142(3)
C(21)	-1256(5)	7264(7)	4635(2)	102(2)
C(22)	-1902(3)	8339(3)	1366(1)	37(1)
C(23)	-2611(4)	10002(3)	1184(2)	58(1)
C(24)	-1822(4)	7430(4)	843(1)	45(1)
C(25)	2325(11)	4910(6)	733(2)	31(2)a
C(26)	2617(4)	5719(4)	153(1)	54(1)
C(27)	3485(12)	3262(14)	727(5)	45(2)a
C(25A)	3224(16)	4629(8)	743(3)	29(2)b
C(27A)	2883(17)	3312(19)	781(8)	42(3)b

Occupancy: a 0.59 , b 0.41

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [FeCl{Ti₂(OⁱPr)₉}].

Fe-O(3)	2.0886(15)
Fe-O(5)	2.0889(15)
Fe-O(1)	2.1500(14)
Fe-O(2)	2.1504(14)
Fe-Cl	2.2487(6)
Ti(1)-O(8)	1.7686(15)
Ti(1)-O(9)	1.7845(15)
Ti(1)-O(5)	1.9701(15)
Ti(1)-O(4)	2.0755(15)
Ti(1)-O(2)	2.1024(14)
Ti(1)-O(1)	2.1678(14)
Ti(2)-O(6)	1.7772(15)
Ti(2)-O(7)	1.7949(15)
Ti(2)-O(3)	1.9682(15)
Ti(2)-O(4)	2.0539(14)
Ti(2)-O(1)	2.0797(15)
Ti(2)-O(2)	2.1764(14)
O(1)-C(1)	1.449(3)
O(2)-C(4)	1.448(3)
O(3)-C(7)	1.426(3)
O(4)-C(10)	1.426(3)
O(5)-C(13)	1.431(3)
O(6)-C(16)	1.420(3)
O(7)-C(19)	1.413(3)
O(8)-C(22)	1.429(3)
O(9)-C(25A)	1.423(7)
O(9)-C(25)	1.429(5)
C(1)-C(3)	1.512(3)
C(1)-C(2)	1.515(3)
C(4)-C(5)	1.509(3)
C(4)-C(6)	1.515(3)
C(7)-C(9)	1.506(4)

C(7)-C(8)	1.511(4)
C(10)-C(12)	1.502(4)
C(10)-C(11)	1.502(4)
C(13)-C(14)	1.510(4)
C(13)-C(15)	1.519(4)
C(16)-C(18)	1.495(4)
C(16)-C(17)	1.498(4)
C(19)-C(21)	1.448(5)
C(19)-C(20)	1.461(5)
C(22)-C(24)	1.498(4)
C(22)-C(23)	1.498(4)
C(25)-C(27)	1.491(15)
C(25)-C(26)	1.505(6)
C(25A)-C(27A)	1.518(18)

O(3)-Fe-O(5)	142.76(6)
O(3)-Fe-O(1)	74.82(6)
O(5)-Fe-O(1)	74.72(6)
O(3)-Fe-O(2)	74.70(6)
O(5)-Fe-O(2)	74.91(6)
O(1)-Fe-O(2)	69.46(5)
O(3)-Fe-Cl	107.38(4)
O(5)-Fe-Cl	109.86(5)
O(1)-Fe-Cl	145.10(4)
O(2)-Fe-Cl	145.40(4)
O(8)-Ti(1)-O(9)	99.39(7)
O(8)-Ti(1)-O(5)	99.84(7)
O(9)-Ti(1)-O(5)	101.95(7)
O(8)-Ti(1)-O(4)	99.88(7)
O(9)-Ti(1)-O(4)	104.34(7)
O(5)-Ti(1)-O(4)	143.84(6)
O(8)-Ti(1)-O(2)	165.87(7)
O(9)-Ti(1)-O(2)	94.66(6)
O(5)-Ti(1)-O(2)	78.49(6)

O(4)-Ti(1)-O(2)	75.05(6)
O(8)-Ti(1)-O(1)	95.92(7)
O(9)-Ti(1)-O(1)	164.62(7)
O(5)-Ti(1)-O(1)	76.72(6)
O(4)-Ti(1)-O(1)	71.34(5)
O(2)-Ti(1)-O(1)	70.00(5)
O(6)-Ti(2)-O(7)	98.99(7)
O(6)-Ti(2)-O(3)	99.53(7)
O(7)-Ti(2)-O(3)	100.09(7)
O(6)-Ti(2)-O(4)	101.48(7)
O(7)-Ti(2)-O(4)	103.97(7)
O(3)-Ti(2)-O(4)	144.91(6)
O(6)-Ti(2)-O(1)	165.21(7)
O(7)-Ti(2)-O(1)	95.75(6)
O(3)-Ti(2)-O(1)	78.98(6)
O(4)-Ti(2)-O(1)	73.58(6)
O(6)-Ti(2)-O(2)	95.04(6)
O(7)-Ti(2)-O(2)	165.94(7)
O(3)-Ti(2)-O(2)	76.54(6)
O(4)-Ti(2)-O(2)	73.90(5)
O(1)-Ti(2)-O(2)	70.25(5)
C(1)-O(1)-Ti(2)	132.35(12)
C(1)-O(1)-Fe	119.63(12)
Ti(2)-O(1)-Fe	90.58(6)
C(1)-O(1)-Ti(1)	121.27(12)
Ti(2)-O(1)-Ti(1)	93.05(6)
Fe-O(1)-Ti(1)	88.50(5)
C(4)-O(2)-Ti(1)	133.41(12)
C(4)-O(2)-Fe	118.07(12)
Ti(1)-O(2)-Fe	90.20(5)
C(4)-O(2)-Ti(2)	122.74(12)
Ti(1)-O(2)-Ti(2)	92.17(5)
Fe-O(2)-Ti(2)	88.02(5)
C(7)-O(3)-Ti(2)	128.63(14)

C(7)-O(3)-Fe	135.25(14)
Ti(2)-O(3)-Fe	95.60(6)
C(10)-O(4)-Ti(2)	128.44(14)
C(10)-O(4)-Ti(1)	130.09(14)
Ti(2)-O(4)-Ti(1)	96.59(6)
C(13)-O(5)-Ti(1)	130.75(14)
C(13)-O(5)-Fe	132.49(14)
Ti(1)-O(5)-Fe	95.80(6)
C(16)-O(6)-Ti(2)	172.20(16)
C(19)-O(7)-Ti(2)	146.30(17)
C(22)-O(8)-Ti(1)	172.35(17)
C(25A)-O(9)-Ti(1)	169.4(3)
C(25)-O(9)-Ti(1)	145.1(4)
O(1)-C(1)-C(3)	111.57(18)
O(1)-C(1)-C(2)	109.70(19)
C(3)-C(1)-C(2)	112.1(2)
O(2)-C(4)-C(5)	111.74(18)
O(2)-C(4)-C(6)	109.72(19)
C(5)-C(4)-C(6)	111.8(2)
O(3)-C(7)-C(9)	109.4(2)
O(3)-C(7)-C(8)	109.4(2)
C(9)-C(7)-C(8)	112.4(3)
O(4)-C(10)-C(12)	111.3(2)
O(4)-C(10)-C(11)	111.0(2)
C(12)-C(10)-C(11)	111.1(2)
O(5)-C(13)-C(14)	110.1(2)
O(5)-C(13)-C(15)	109.0(2)
C(14)-C(13)-C(15)	111.7(2)
O(6)-C(16)-C(18)	110.4(2)
O(6)-C(16)-C(17)	110.5(2)
C(18)-C(16)-C(17)	112.4(3)
O(7)-C(19)-C(21)	112.1(3)
O(7)-C(19)-C(20)	112.0(3)
C(21)-C(19)-C(20)	111.9(3)

O(8)-C(22)-C(24)	110.6(2)
O(8)-C(22)-C(23)	109.1(2)
C(24)-C(22)-C(23)	112.1(2)
O(9)-C(25)-C(27)	109.0(7)
O(9)-C(25)-C(26)	109.5(4)
C(27)-C(25)-C(26)	109.2(7)
O(9)-C(25A)-C(27A)	109.9(9)

Distance M..M

3.0128 (0.0005)	Fe - Ti1
3.0064 (0.0005)	Fe - Ti2
3.0828 (0.0005)	Ti1 - Ti2

Least-squares planes (x,y,z in crystal coordinates) and deviations from them
(* indicates atom used to define plane)

$$- 5.9017 (0.0013) x + 3.8674 (0.0015) y + 4.0660 (0.0036) z = 2.5387 (0.0017)$$

*	0.0000 (0.0000)	Ti1
*	0.0000 (0.0000)	Ti2
*	0.0000 (0.0000)	Fe
	0.0155 (0.0010)	Cl
	1.2142 (0.0014)	O1
	-1.2332 (0.0014)	O2
	-0.0978 (0.0016)	O3
	0.0497 (0.0016)	O4
	0.0927 (0.0016)	O5

Rms deviation of fitted atoms = 0.0000